

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934-1935

N° 26

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DOSAGE
DE LA SEMICARBAZIDE ET DES SEMICARBAZONES
COMBINAISONS MÉTALLIQUES
DE LA THIOSEMICARBAZIDE
ET DES THIOSEMICARBAZONES

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme d'Études Supérieures de Pharmacie

Présentée et soutenue le 1935

PAR

Victor HARLAY

LICENCIÉ ÈS SCIENCES, INTERNE LAURÉAT DES HÔPITAUX

JURY { MM. BOUGAULT *Président.*
 HÉRISSEY *Professeur.*
 RÉGNIER *Agrégé.*

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS

ÉDITEURS

20, rue Soufflot, PARIS (V^e)

1935



Digitized by the Internet Archive
in 2026

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1934-1935

N° 26

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DOSAGE
DE LA SEMICARBAZIDE ET DES SEMICARBAZONES
COMBINAISONS MÉTALLIQUES
DE LA THIOSEMICARBAZIDE
ET DES THIOSEMICARBAZONES

THÈSE

Pour l'obtention
du Diplôme d'Études Supérieures de Pharmacie

Présentée et soutenue le 1935

PAR

Victor HARLAY

LICENCIÉ ÈS SCIENCES, INTERNE LAURÉAT DES HÔPITAUX

JURY { MM. BOUGAULT *Président.*
HÉRISSEY *Professeur.*
RÉGNIER *Agrégé.*

R. PICHON ET R. DURAND-AUZIAS

ÉDITEURS

20, rue Soufflot, PARIS (V^e)

1935

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Administration

MM. P. GUÉRIN, Doyen, O. ✱, ☉ I.
P. LEBEAU, Assesseur, O. ✱, ☉ I.
P. DESPORT, Secrétaire, ✱, ☉ I.

Professeurs

MM. GUÉRIN, O. ✱, ☉ I. Botanique générale.
PERROT, O. ✱, ☉ I. Histoire naturelle des Médicaments.
COUTIÈRE, O. ✱, ☉ I. Zoologie.
LEBEAU, O. ✱, ☉ I. Pharmacie chimique.
BOUGAULT, ✱, ☉ I. Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☉ I. Pharmacie galénique.
TASSILLY, O. ✱, ☉ I. Physique.
DAMIENS, ✱, ☉ I. Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. ✱, ☉ I. Chimie biologique.
SOMMELET, ✱, ☉ I. Chimie organique.
LUTZ, ✱, ☉ I. Cryptogamie et Microbiologie.
FABRE, ✱, ☉ I. Toxicologie.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Professeur sans chaire.

Doyen honoraire : M. RADAIS, O. ✱, ☉ I.

Professeurs honoraires : MM. BÉHAL, G. O. ✱, ☉ I. Membre de l'Institut.
DÉLÉPINE, O. ✱, ☉ I. —
GUERBET, O. ✱, ☉ I.

Chargés de cours

MM. Marc HONNORAT, ✱, ☉ I. Législation et Déontologie pharmaceutiques.
LAUNOY, O. ✱, ☉ I. Pharmacodynamie.
DELABY, ✱, ☉ I. Hydrologie et Hygiène.
PICON, ☉ I. Chimie minérale et Minéralogie.
BACH, ☉ I. Microbiologie.

Agrégés en exercice

MM. DELABY, ✱, ☉ T.	MM. MASCRÉ, ☉ I.	MM. BEDEL, ☉ I.
PICON, ☉ I.	FLEURY, ☉ I.	RÉGNIER, ☉ I.
	BACH, ☉ I.	

Chefs des travaux pratiques

MM. BEDEL, ☉ I., agrégé, chargé des T. P. de
1^{re} année Chimie générale.
FLEURY, ☉ I. et RÉGNIER, ☉ I., agrégés,
chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUÈGES, ☉ I. Micrographie.
LEROUX, ☉ I. Physique.
DEVAL, ✱, ☉ I. Microbiologie.
DELABY, ✱, ☉ I., PICON, ☉ I. et
MASCRÉ, ☉ I., agrégés, chargés des . . . Travaux généraux de 4^e année.

Bibliothécaire en Chef : M. BERNARD, ☉ I.



A la mémoire de mon PÈRE

A ma MÈRE



A Monsieur le Professeur J. BOUGAULT

PHARMACIEN HONORAIRE DES HÔPITAUX

OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

INTRODUCTION

Les recherches que nous allons exposer se divisent en deux parties bien distinctes.

La première traite du dosage de la semicarbazide et des semicarbazones. La méthode, que nous avons proposée, ne peut être appliquée à la thiosemicarbazide ni à ses dérivés.

Dans la seconde, nous avons étudié un certain nombre de combinaisons métalliques de la thiosemicarbazide et des thiosemicarbazones. Les combinaisons argentiques et cuivriques ont seules retenu notre attention. Leur nombre et leur variété de constitution nous ont toutefois obligé à limiter cette étude à la thiosemicarbazide et aux thiosemicarbazones, de l'acétone et de l'aldéhyde benzoïque.

Avant de passer à l'exposé même de notre travail, nous tenons à exprimer notre très respectueuse reconnaissance à M. le Professeur Bougault, non seulement pour les conseils qu'il n'a jamais cessé de nous prodiguer au cours des recherches que nous avons effectuées sous sa haute direction, mais encore pour l'amitié vigilante, qu'il nous a constamment témoignée depuis de nombreuses années déjà. Il nous a guidé dans nos études pharmaceutiques, dans les hôpitaux, où nous avons eu le bonheur d'être son interne à l'Hôpital de la Charité. En maintes circonstances il s'est montré d'une telle bienveillance à notre égard, que nous nous faisons une joie et un devoir de lui adresser ici l'expression de notre affection la plus respectueuse et la plus profonde.

Nous remercions également M. le Professeur Hérisséey d'avoir bien voulu faire partie du jury de cette thèse, et nous lui exprimons notre vive gratitude pour les marques de sympathie qu'il nous a toujours témoignées.

Que M. le Professeur agrégé Régnier veuille trouver ici l'expression de notre respectueux attachement et de notre reconnaissance. Aux

Travaux Pratiques, il n'a jamais cessé de manifester à notre égard la plus grande et la plus affectueuse bienveillance.

Nos remerciements iront également à M. E. Cattelain, Assistant à la Faculté de Pharmacie, qui nous a réservé au Laboratoire le plus cordial accueil, et dont les conseils nous ont été des plus utiles dans l'accomplissement de ce travail.

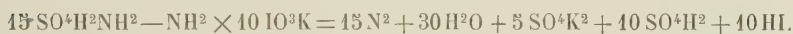
PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU DOSAGE DE LA SEMICARBAZIDE ET DES SEMICARBAZONES

La semicarbazide, obtenue par isomérisation du cyanate d'hydrazine, subit sous l'action hydrolysante des acides minéraux dilués et à chaud une décomposition en hydrazine, gaz carbonique et ammoniac. Etant donné le gros intérêt de ses combinaisons avec les aldéhydes et les cétones, de nombreuses méthodes de dosage ont été proposées, oxydimétriques et azotimétriques.

Nous allons passer rapidement en revue ces diverses méthodes et voir quelles applications en ont pu tirer leurs auteurs.

I. — *En 1905 Maselli* ⁽¹⁾ a décrit une méthode de dosage de la semicarbazide où il déterminait après hydrolyse par un acide dilué, le groupement hydrazinique de la molécule, qu'il oxydait au moyen d'une solution titrée d'iodate de potassium; l'équation de la réaction utilisée est la suivante :



L'oxydation terminée, l'acide iodhydrique formé au cours de la réaction réagit sur l'excès d'iodate et libère de l'iode qui colore la liqueur en jaune.

De plus, le troisième atome d'azote pouvait être dosé par distillation en présence d'un excès d'alcali, sous forme d'ammoniac que l'on pouvait titrer dans le distillat.

Mais cette méthode n'a pu être appliquée aux semicarbazones, car l'acide iodique était susceptible d'oxyder les aldéhydes ou les cétones régénérées par hydrolyse.

(1) *Gaz. Chim. Ital.*, t. 35, I, p. 267.

II. — *Datta* ⁽¹⁾ proposa un dosage azotimétrique de la semicarbazide et utilisa dans ce but l'action oxydante des halogènes et des oxyacides halogénés. Le chlorate de potassium en présence d'acide chlorhydrique permet le dégagement des deux tiers du volume total de l'azote de la molécule. On peut utiliser également le bromate et l'iodate de potassium, qui agissent plus vigoureusement.

III. — *Kustenacker et Kubina* ⁽²⁾ déterminent le groupement hydrazinique du chlorhydrate de semicarbazide par oxydation au moyen d'une solution décimale de bromate de potassium ; en présence d'un excès de bromure de potassium en milieu acide. La molécule consomme ainsi quatre atomes de brome. La fin de la réaction est déterminée par le virage au jaune du sulfate d'indigo.

De même en remplaçant la solution décimale de bromate par une solution décimale d'iodate de potassium, ces auteurs constatèrent une consommation de quatre atomes d'iode par molécule. Ils opéraient en présence de quelques centimètres cubes de chloroforme, qui se colorait en violet par dissolution de l'iode libéré à la fin du dosage.

IV. — *MM. Fleury et Levaltier* ⁽³⁾ dosèrent l'azote total de la semicarbazide et de l'acétone semicarbazone par la méthode de Kjeldahl. Toutefois, ils n'ont pu obtenir de résultats quantitatifs que par l'emploi au cours de l'opération de réducteurs appropriés : Zinc et acide benzoïque.

Cette opération se fait en deux temps : *a*) A un mélange d'acide benzoïque, d'acide sulfurique, de zinc et d'alcool on ajoute la prise d'essai, on chauffe doucement 30 minutes, puis vivement 15 minutes. *b*) On ajoute de l'acide phosphorique et du sulfate de potassium et l'on poursuit la minéralisation. Celle-ci terminée, on effectue le dosage de l'ammoniac formé par la méthode habituelle.

V. — *M. Doucet* ⁽⁴⁾, faisant réagir l'iode en milieu alcalin sur le chlorhydrate de semicarbazide, remarqua que l'on obtenait ainsi un dégagement des deux tiers de l'azote de la molécule.

Seul le groupement hydrazinique est touché par cette oxydation.

⁽¹⁾ *Ann. Chim. Soc.*, t. 36, p. 1014, 1914.

⁽²⁾ *Zeit. Ann. Chim.*, t. 64, p. 388, 1924.

⁽³⁾ *J. P. C.*, 1927, t. 30, p. 365.

⁽⁴⁾ *Thèse Fac. Pharm.* Paris, 1924.

VI. — *Enfin, en 1927, M. Veibel* ⁽¹⁾ a proposé une méthode de dosage du groupement amidé — NH^2 , après hydrolyse par l'acide sulfurique à 10 0/0 et oxydation du groupement hydrazinique à l'aide d'une solution d'iodate de potassium à 4 ou 5 0/0.

Le NH^2 amidé est transformé en ammoniac NH^3 . Après alcalinisation par la soude en excès, l'ammoniac est distillé et titré dans le distillat par l'acide chlorhydrique en solution décinormale.

L'auteur a appliqué cette méthode au dosage d'un certain nombre de semicarbazones d'aldéhydes et de cétones.

Sur les conseils de M. le Professeur Bougault nous avons repris cette étude, et nous nous sommes efforcé de doser la molécule d'hydrazine résultant de l'hydrolyse acide de la semicarbazide.

Dans ce but nous avons utilisé la méthode de dosage à l'iode décrite par M. Cattelain en 1925 ⁽²⁾.

Cette méthode appliquée à la semicarbazide et à diverses semicarbazones d'aldéhydes et de cétones nous a conduit à des résultats satisfaisants. D'une façon générale la technique utilisée fut la suivante :

1) Hydrolyse prolongée en tube scellé de la semicarbazide ou de la semicarbazone par l'acide chlorhydrique à 10, 20 ou 30 0/0, suivant la facilité d'hydrolyse du produit étudié.

Nous avons adopté comme durée moyenne de l'hydrolyse 10 heures.

L'aldéhyde ou la cétone est régénérée, et la semicarbazide libérée est décomposée en hydrazine, gaz carbonique et ammoniac.

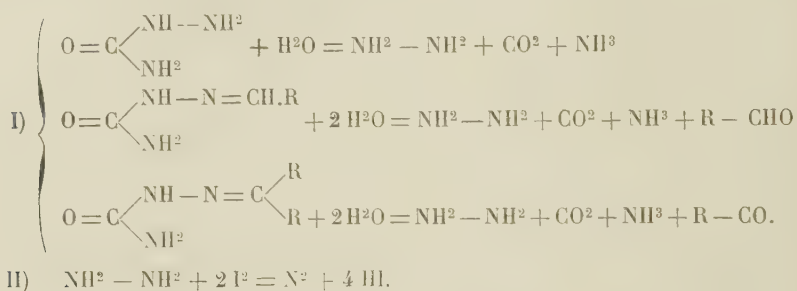
2) Passage en milieu acétique soit par addition d'acétate de soude, soit par neutralisation par la soude en présence de phénolphtaléine, et acidulation par l'acide acétique.

3) Dosage proprement dit : oxydation de l'hydrazine par l'iode, et pour cela addition d'une quantité connue d'une solution titrée d'iode. Après un contact de 20 minutes, détermination de l'iode en excès, au moyen d'une solution décinormale d'hyposulfite de soude.

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Chim. France*, t. 41, p. 1445.

⁽²⁾ *J. P. C.* (8)-2, 387.

Les équations des réactions mises en jeu seront représentées de la façon suivante :



Ces équations nous permettent de constater qu'une molécule de semicarbazide ou de semicarbazone consomme 4 atomes d'iode.

En conséquence chaque centimètre cube de la solution décimormale d'iode correspondra à une quantité de produit égale à $\frac{\text{PM}}{4 \times 10.000}$.

Telle fut la technique que nous avons suivie. Nous avons cependant été amené à apporter quelques modifications de détails dans le dosage des semicarbazones d'aldéhydes. Nous verrons en étudiant la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque, les raisons qui nous ont conduit à pratiquer l'hydrolyse acide en tube ouvert en présence d'un courant de vapeur d'eau.

I. — SEMICARBAZIDE

Avant d'appliquer cette méthode de dosage aux semicarbazones nous l'avons vérifiée tout d'abord sur la semicarbazide avant et après hydrolyse par les acides dilués et à chaud.

En effet, dans la molécule de semicarbazide, le groupement hydrazinique est oxydé par l'iode comme s'il était libre.

Un centimètre cube de solution décimormale d'iode correspondra donc à : $\frac{411,5}{4 \times 10.000} = 0,0027875$ de chlorhydrate de semicarbazide (P. M. : 411,5).

Nous avons effectué les essais qui suivent sur une solution à 1 0/0 de chlorhydrate de semicarbazide pur et desséché dans le vide sulfurique.

Avant hydrolyse. — 40 cm³ de solution à 1 0/0
2 gr. d'acétate de soude
40 cm³ d'iode N/10.

Après vingt minutes de contact en vase clos, l'iode en excès est titré par l'hyposulfite de sodium en solution décimale.

$$\text{S}^2\text{O}_3\text{Na}^2 \text{ N/10} = 8 \text{ cm}^3 \text{ 84}$$

$$(40 - 8,84) \times 0,0027875 = 0,10079.$$

D'autres essais nous ont donné des résultats comparables au précédent.

Après hydrolyse. — L'hydrolyse a été effectuée en tube scellé.

10 cm³ de la solution de chlorhydrate de semicarbazide ont été additionnés de 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré. Le tube une fois scellé a été maintenu au bain-marie bouillant 10 heures consécutives.

Après passage en milieu acétique par addition de 4 gr. d'acétate de sodium, l'hydrazine libérée a été dosée par l'iode.

36 cm³ 1 de solution d'iode N/10 ont été consommés :

$$36,10 \times 0,0027875 = 0,10063.$$

Un second essai, où nous avons remplacé le tube scellé par un ballon surmonté d'un réfrigérant, s'est montré également satisfaisant.

II. — SEMICARBAZONES DE CÉTONES

Avant de passer en revue les différentes applications de la méthode de dosage proposée, nous indiquerons très brièvement la méthode générale de préparation et de purification des semicarbazones que nous avons étudiées.

Préparation. — D'une façon générale nous avons utilisé comme réactif de précipitation, la solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide dont la formule a été indiquée par Zelinsky ⁽¹⁾.

Chlorhydrate de semicarbazide	20 gr.
Acétate de potassium	20 gr.
Eau distillée	60 gr.

(¹) B. 30-4544, 1897.

A cette solution il suffit d'ajouter une solution alcoolique d'aldéhyde ou de cétone. La précipitation, quelquefois presque immédiate, nécessite parfois un contact assez long, après élévation de la température ou au contraire abaissement de celle-ci.

Purification. — Elle est basée sur ce fait que les semicarbazones très peu solubles dans l'alcool froid, sont plus solubles dans l'alcool à l'ébullition. Les solutions de semicarbazones dans l'alcool bouillant abandonnent par refroidissement de magnifiques cristaux.

La benzine peut également être utilisée dans certains cas.

Nous avons successivement étudié les semicarbazones des cétones suivantes : Acétone, acétophénone, méthylhepténone, méthyl-naphtyl-cétone, carvone, cyclohexanone, triméthylcyclohexenone, camphre, et divers acides cétoniques, acides α cétoniques : pyruvique, phénylglyoxylique et benzylpyruvique et β cétonique : benzoylpropionique.

Les résultats que nous avons obtenus dans le dosage de ces divers composés ont été satisfaisants pour la plupart. Cependant certains d'entre eux se sont montrés nettement insuffisants.

SEMICARBAZONE DE L'ACÉTONE (P. M. : 115).

On la prépare aisément par simple mélange d'acétone et de la solution acétoacétique de semicarbazide.

Nous avons pratiqué la méthode de détermination précédemment indiquée sur le produit purifié par cristallisation dans l'alcool.

Prise d'essai : 0 gr. 104.

Hydrolyse en tube scellé par 20 cm³ d'acide chlorhydrique à 10 0/0, 10 heures au bain-marie bouillant.

Après passage en milieu acétique dosage :

Iode N/10 = 40 cm³. Hyposulfite N/10 = 3 cm³ 96.

Le facteur représentant la valeur de 1 cm³ d'iode N/10 en semicarbazone sera donné par le rapport cité plus haut :

$$\frac{115}{4 \times 10.000} = 0,002875$$
$$(40 - 3,96) \times 0,002875 = 0 \text{ gr. } 1036.$$

La semicarbazone de l'acétone, est de toutes les semicarbazones étudiées, celle qui est la plus aisément hydrolysée.

SEMICARBAZONE DE L'ACÉTOPHÉNONE (P. M. : 177).'

Sa préparation n'exige aucune précaution particulière.

Le dosage a été effectué sur 0 gr. 1215 de produit.

Hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 20 0/0 en tube scellé.

Iode consommé : 27 cm³ 12 de solution N/10

$$27,12 \times \frac{177}{4 \times 10.000} = 0 \text{ gr. } 120.$$

SEMICARBAZONE DE LA MÉTHYLHEPTÉNONE (P. M. : 183).

Hydrolyse en tube scellé à l'aide d'acide chlorhydrique à 30 0/0 de 0 gr. 069 de substance préparée dans les conditions habituelles.

Iode consommé : 14 cm³ 8 de solution N/10

$$\text{soit } 14,8 \times \frac{183}{4 \times 10.000} = 0 \text{ gr. } 0687.$$

SEMICARBAZONE DE LA MÉTHYLNAPHTHYLCÉTONE (P. M. : 227).

Etant donnée la grosseur de la molécule de la méthylnaphtylcétone, sa semicarbazone ne se formera que lentement dans des conditions de température déterminées. Nous l'avons obtenue en portant au bain-marie un mélange de solution acétoacétique de chlorhydrate de semicarbazide et de solution alcoolique de cétone.

La cristallisation commence à chaud et se poursuit par refroidissement.

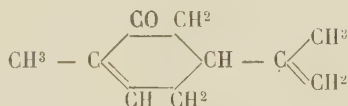
Le dosage a été effectué sur 0 gr. 121 de semicarbazone, préalablement hydrolysée par l'acide chlorhydrique à 20 0/0 en tube scellé :

Iode consommé : 21 cm³ 45 de solution N/10

$$21,45 \times \frac{227}{4 \times 10.000} = 0 \text{ gr. } 1217.$$

SEMICARBAZONE DE LA CARVONE (P. M. : 207).

La carvone que l'on rencontre dans l'essence de cumin, carvi, anéth et de formule



donne deux semicarbazones de même forme cristalline, décrites l'une par Bayer, l'autre par Knaevenagel ⁽¹⁾, que l'on peut différencier par leur point de fusion assez éloigné l'un de l'autre.

Nous n'avons pas cherché à les séparer pour en effectuer le dosage, nous avons simplement préparé la semicarbazone du produit commercial, que nous avons purifiée dans les conditions précédemment indiquées.

Prise d'essai : 0 gr. 051.

Après hydrolyse dans l'acide chlorhydrique à 20 0/0 en tube scellé, nous avons noté une consommation d'iode de 9 cm³ 93 de solution N/10

$$9,93 \times \frac{207}{4 \times 10\,000} = 0 \text{ gr. } 0514.$$

Il est à noter qu'au cours de l'hydrolyse, la carvone régénérée a subi sous l'influence de la température et de l'acidité du milieu une isomérisation en carvacrol, caractérisable par son odeur.

SEMICARBAZONE DE LA CYCLOHEXANONE (P. M. : 155).

Elle s'obtient sans difficulté :

Prise d'essai : 0 gr. 069

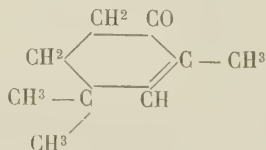
Hydrolyse en tube scellé par l'acide chlorhydrique à 20 0/0.

Iode consommé : 17 cm³ 7 de solution N/10

$$\text{soit } 17,70 \times \frac{155}{4 \times 10.000} = 0 \text{ gr. } 0686.$$

SEMICARBAZONE DE LA TRIMÉTHYLCYCLOHEXENONE (P. M. : 195).

La triméthylcyclohexenone qui répond à la formule



et dont la préparation a été décrite par M. Bougault ⁽²⁾, peut être obtenue soit par oxydation au moyen de l'acétate mercurique de l'al-

⁽¹⁾ HANS KUPE et DORSCHKY, *D. Ch. G.*, t. 39, p. 2112, 1906.

⁽²⁾ *Ann. Chim. Phys.*, 8, t. 22, p. 125, 1911.

cool correspondant, le triméthylcyclohexenol, soit par action de l'iode en présence d'oxyde jaune de mercure sur l'acide α cyclogéranique en milieu éthéré.

Pour la préparer nous avons utilisé l'action oxydante de l'acétate mercurique sur le triméthylcyclohexenol (l'auteur a signalé qu'il convenait d'employer deux molécules de sel mercurique pour une d'alcool à oxyder).

L'alcool est oxydé très rapidement. L'hexénone formée est entraînée par un courant de vapeur d'eau.

La semicarbazone a été purifiée par deux cristallisations successives, l'une dans l'alcool méthylique, l'autre dans la benzine.

Nous avons soumis à l'hydrolyse dans l'acide chlorhydrique à 30 0/0 en tube scellé : 0 gr. 0345 de produit.

Iode consommé : 6 cm³ 93 de solution N/10

$$6,93 \times \frac{195}{4 \times 10.000} = 0,0337.$$

D'autres essais, pratiqués en modifiant la durée de l'hydrolyse et l'acidité du milieu, n'ont pu nous donner de résultats plus précis.

SEMICARBAZONE DU CAMPHRE (P. M. : 209).

Pour la préparer nous avons suivi la technique indiquée dans le Traité de Pharmacie chimique de MM. Lebeau et Courtois, au chapitre du camphre, et qui consiste à dissoudre le camphre dans l'acide acétique, que l'on additionne d'un excès de semicarbazide et d'acétate de soude. On laisse le tout en contact 3 heures à la température de 70°, puis après refroidissement on précipite la semicarbazone par l'eau, on purifie le précipité dans les conditions habituelles.

Dosage : prise d'essai : 0 gr. 047.

Hydrolyse en tube scellé par l'acide chlorhydrique à 30 0/0.

Iode consommé : 8 cm³ 95 de solution N/10

$$8,95 \times \frac{209}{4 \times 10.000} = 0,0468.$$

SEMICARBAZONES DES ACIDES CÉTONIQUES.

A) *Acides α cétoniques.* — 1) *Acide pyruvique* (P. M. de la semicarbazone : 145).

Il donne très aisément une semicarbazone qui possède la propriété d'être particulièrement résistante à l'action des acides minéraux.

Dissoute à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, elle cristallise par refroidissement. Elle partage d'ailleurs cette particularité, signalée par M. Bougault, avec son homologue sulfurée, la thiosemicarbazone (Daniel, *Thèse, Doct. Pharm.* Paris, 1928).

Nous nous sommes demandé si l'action prolongée des acides minéraux et de la température ne parviendrait pas cependant à l'hydrolyser totalement.

Nous avons utilisé des concentrations en acide chlorhydrique de 20, 30, 50, 70 0/0 pour une durée constante de chauffage au bain-marie bouillant de 11 heures. Nous avons toujours pratiqué l'hydrolyse en tube scellé.

1° *Concentration en acide chlorhydrique : 20 0/0.*

Prise d'essai : 0 gr. 0455.

Iode consommé : 5 cm³ 71 de solution N/10

$$5,71 \times \frac{145}{4 \times 10.000} = 0,0207.$$

2° *Concentration en acide chlorhydrique : 30 0/0.*

Prise d'essai : 0 gr. 101.

Iode consommé : 19 cm³ 69 de solution N/10

$$19,69 \times \frac{145}{4 \times 10.000} = 0,0714.$$

3° *Concentration en acide chlorhydrique : 50 0/0.*

Prise d'essai : 0 gr. 095.

Iode consommé : 22 cm³ 84 de solution N/10

$$22,84 \times \frac{145}{4 \times 10.000} = 0,0828.$$

4° *Concentration en acide chlorhydrique : 70 0/0.*

Prise d'essai : 0 gr. 046.

Iode consommé : 12 cm³ 19 de solution N/10

$$12,19 \times \frac{145}{4 \times 10.000} = 0,0442.$$

Ces essais nous ont permis de conclure que la quantité de semicarbazone hydrolysée était proportionnelle aux deux facteurs suivants :

- a) d'une part la concentration de l'acide minéral utilisé ;
- b) d'autre part la durée de l'hydrolyse.

Mais cette hydrolyse, quelle que soit la concentration en acide, n'est jamais totale. Peut-être y parviendrait-on en augmentant le facteur temps.

b) *Acide phénylglyoxylique* (P. M. de sa semicarbazone : 207).

La semicarbazone de cet acide quoique résistante est décomposée à chaud par les acides minéraux employés à une concentration convenable.

Nous avons pratiqué l'hydrolyse en tube scellé avec des acides à 15 et 50 0/0 en volume.

1^o *Concentration en acide chlorhydrique : 15 0/0.*

Prise d'essai : 0 gr. 1095.

Iode consommé : 17 cm³ 5

$$17,5 = \frac{207}{4 \times 10.000} = 0,0906.$$

2^o *Concentration en acide chlorhydrique : 50 0/0.*

Prise d'essai : 0 gr. 1085

Iode consommé : 19 cm³ 4

$$19,4 \times \frac{207}{4 \times 10.000} = 0,1004.$$

Apparemment, d'après ce dernier résultats 92,5 0/0 de la semicarbazone ont été hydrolysés, et cependant on doit considérer l'hydrolyse comme totale, car, au cours de l'opération, l'acide phénylglyoxylique régénéré, s'est décomposé sous l'influence, d'une part de l'acidité du milieu, d'autre part de la température, et par perte de CO² a donné naissance à l'aldéhyde benzoïque. En effet, avant d'effectuer le titrage à l'iode, nous avons neutralisé, comme nous l'avons indiqué dès le début de cet exposé, par la soude, et nous avons pu percevoir nettement l'odeur caractéristique de l'aldéhyde benzoïque. Puis après acidulation par l'acide acétique, est apparu dans la liqueur un louche blanchâtre, qui, nous le verrons en étudiant la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque, serait dû à la formation de benzaldazine, qui entraînerait ainsi le blocage d'une petite quantité d'hydrazine.

c) *Acide benzylpyruvique* (P. M. de la semicarbazone : 235).

La semicarbazone se comporte de la même façon que la semicarbazone de son homologue inférieur.

Nous avons pu faire, à son sujet les mêmes remarques que dans le cas précédent, la décomposition de l'acide benzylpyruvique libéré entraînant la formation d'aldéhyde phénylpropionique.

1° *Concentration en acide chlorhydrique : 20 0/0.*

Prise d'essai : 0 gr. 083.

Iode consommé : 9 cm³ 63 de solution N/10

$$9,63 \times \frac{235}{4 \times 10.000} = 0,056.$$

2° *Concentration en acide chlorhydrique : 50 0/0.*

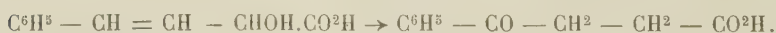
Prise d'essai : 0 gr. 1122.

Iode consommé : 17 cm³ 37

$$17,37 \times \frac{235}{4 \times 10.000} = 0,1021.$$

B. — *Acide β cétonique* : Acide benzoylpropionique (P. M. de la semicarbazone : 235).

L'acide benzoylpropionique, isomère de position de l'acide benzylpyruvique, s'obtient aisément par isomérisation sous l'action de l'acide chlorhydrique et à chaud de l'acide phényl α oxycrotonique :



L'hydrolyse de sa semicarbazone par l'acide chlorhydrique à 30 0/0 menée dans les conditions déjà décrites, nous a donné des résultats presque quantitatifs.

Prise d'essai : 0 gr. 057.

Iode consommé : 9 cm³ 6 de solution N/10

$$9,6 \times \frac{235}{4 \times 10.000} = 0,0564.$$

Conclusion. — La place dans la chaîne latérale de la fonction cétone semblerait intervenir dans la facilité d'hydrolyse de la semicarbazone de l'acide considéré. Les semicarbazones des acides α cétoniques par exemple, seraient plus difficilement hydrolysables que celles des acides dont le groupement cétonique serait plus éloigné du carboxyle.

III. — SEMICARBAZONES D'ALDÉHYDES

Nous avons successivement appliqué la méthode de dosage proposée aux semicarbazones des aldéhydes suivantes : Aldéhyde benzoïque, formique, acétique, anisique, cinnamique, vanilline et citral.

Au cours de ces applications nous avons pu constater les faits suivants : d'une part l'hydrolyse en tube scellé fournit dans la plupart des cas de très mauvais résultats, avec de très fortes erreurs par défaut. D'autre part, dans les dosages qui se sont montrés défectueux, la liqueur après passage en milieu acétique a toujours abandonné un précipité cristallin, généralement coloré et soluble dans l'éther.

Rapprochant ces deux observations nous nous sommes demandé s'il n'y avait pas entre elles une certaine corrélation, et pour cela nous avons cherché à déterminer la nature du précipité.

C'est dans ce but que la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque a été soumise à l'étude ci-dessous.

Elle se prépare dans les conditions habituelles. Par recristallisation dans l'alcool bouillant, on obtient de belles aiguilles blanches fondant à 214°.

2 gr. de semicarbazone ont été soumis à l'hydrolyse dans un ballon contenant 50 cm³ d'acide chlorhydrique à 30 0/0, et surmonté d'un réfrigérant à reflux. Nous avons maintenu le mélange à une température voisine de 90° pendant 10 heures.

L'opération terminée, la liqueur abandonne par refroidissement un précipité peu abondant. Après neutralisation par la soude diluée et passage en milieu acétique, la précipitation s'accroît. Et l'on obtient finalement un précipité cristallin, que l'on sépare par épuisement à l'éther, où il passe en solution en communiquant à celui-ci une coloration jaune.

La solution éthérée, décantée et filtrée, est évaporée. Le résidu jaune franc est repris par une petite quantité d'alcool bouillant, d'où il cristallise par refroidissement.

On obtient ainsi de petits cristaux jaunes fondant à 89-90°, insolubles dans l'eau froide, solubles dans l'eau bouillante, d'où il précipite peu à peu en longues aiguilles souples et soyeuses.

Chauffé en présence d'acide chlorhydrique dilué, ce corps dégage une odeur d'aldéhyde benzoïque. En effectuant cet essai sur une cer-

taine quantité de produit et dans un ballon à distiller, nous avons recueilli en effet de l'aldéhyde benzoïque que nous avons caractérisée par le point de fusion de sa semicarbazone. Le résidu de la distillation, additionné d'aldéhyde benzoïque, précipite à nouveau en présence d'acétate de soude.

Or nous savons que l'hydrolyse de la semicarbazide libère une molécule d'hydrazine — nous avons pensé que l'aldéhyde benzoïque pouvait être susceptible de se combiner à l'hydrazine en donnant une aldazine :



Aussi avons-nous préparé de la benzaldazine, afin d'en vérifier les principales propriétés, qui se sont montrées identiques à celles du corps précédemment étudié : même point de fusion, même solubilité dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Conclusion. — L'action des acides minéraux sur la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque, provoque bien :

- a) dans un premier temps l'hydrolyse de la semicarbazone ;
- b) dans un second temps l'hydrolyse de la semicarbazide.

Mais si l'on opère en tube scellé ou dans un ballon muni d'un réfrigérant, l'hydrazine réagit sur 2 molécules d'aldéhyde benzoïque avec formation de benzaldazine qui précipite en milieu acétique.

La méthode de dosage proposée ne sera donc applicable que si l'on parvient à éliminer l'aldéhyde benzoïque au fur et à mesure de sa formation. Nous y sommes parvenu en faisant passer dans la liqueur d'hydrolyse un courant de vapeur d'eau, le facteur hydrolysant étant représenté cette fois par l'acide sulfurique.

Dispositif utilisé. — Dans un ballon muni de deux tubulures, dont l'une servant à l'arrivée de la vapeur est reliée à un générateur, l'autre servant de tube à dégagement communique avec l'atmosphère, on introduit la substance à hydrolyser et 30 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0. On porte l'ensemble à une température voisine de l'ébullition, et une fois cette température atteinte on fait barboter dans la solution un courant de vapeur d'eau qui entraîne l'aldéhyde libérée.

Dans ces conditions la réaction secondaire signalée plus haut n'est plus à craindre. Après huit à dix heures de chauffage on peut considérer l'hydrolyse terminée.

En utilisant ce dispositif nous avons obtenu des résultats satisfaisants dans la plupart des cas, mais sans valeur en ce qui concerne les semicarbazones de l'aldéhyde formique, de l'aldéhyde cinnamique et du citral.

1° *Semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque* (P. M. : 163).

a) Hydrolyse par l'acide chlorhydrique à 30 0/0 en tube scellé.

Prise d'essai : 0 gr. 097.

Iode consommé : 15 cm³ 91 de solution N/10

$$15,91 \times \frac{163}{4 \times 10.000} = 0,0646.$$

b) Hydrolyse par l'acide sulfurique à 20 0/0 en tube ouvert en présence d'un courant de vapeur d'eau.

Prise d'essai : 0 gr. 0955.

Iode consommé : 23 cm³ 48 de solution N/10

$$23,48 \times \frac{163}{4 \times 10.000} = 0,0957.$$

2° *Semicarbazone de l'aldéhyde acétique* (P. M. : 101).

Pour la préparer il est nécessaire de partir d'acétaldéhyde non polymérisée, que l'on peut obtenir par distillation en présence de traces d'acide sulfurique de la paraldéhyde. La formation de cette semicarbazone, qui suivant certains auteurs est très lente, peut être accélérée en refroidissant très fortement un mélange d'aldéhyde fraîchement distillée et d'une solution concentrée de chlorhydrate de semicarbazide légèrement alcalinisée par l'ammoniac (¹).

a) Hydrolyse en tube scellé par l'acide chlorhydrique à 30 0/0.

Prise d'essai : 0 gr. 090.

Iode consommé : 27 cm³ 76 de solution N/10

$$27,76 \times \frac{101}{4 \times 10.000} = 0,0701.$$

Un louche persistant est apparu au cours du dosage.

b) Hydrolyse en tube ouvert par l'acide sulfurique à 20 0/0.

Prise d'essai : 0 gr. 054.

Iode consommé : 21 cm³ 18 de solution N/10.

$$21,18 \times \frac{101}{4 \times 10.000} = 0,0535.$$

(¹) *Liebig. Annalen*, t. 79, p. 303.

3° *Semicarbazone de l'aldéhyde anisique* (P. M. : 193).

Elle se prépare avec la même facilité que la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

L'hydrolyse en présence d'un courant de vapeur d'eau au moyen de l'acide sulfurique à 20 0/0 s'est révélée satisfaisante.

Prise d'essai : 0 gr. 0953.

Iode consommé : 19 cm³ 74 de solution N/10

$$19,74 \times \frac{193}{4 \times 10.000} = 0,0954.$$

4° *Semicarbazone de l'éther monométhylique de l'aldéhyde protocatéchique ou vanilline* (P. M. : 209).

Elle se prépare sans précaution particulière.

Nous avons effectué l'hydrolyse en tube scellé en utilisant l'acide sulfurique à 20 0/0 comme agent hydrolysant.

Nous avons obtenu une liqueur colorée en jaune franc, qui par refroidissement a abandonné un précipité jaune. Ce précipité soluble dans la soude a disparu au cours de la neutralisation par la soude diluée. Par acidulation au moyen de l'acide acétique nous avons constaté la réapparition, lente d'ailleurs, d'un léger précipité dû vraisemblablement à la vanilline régénérée.

Prise d'essai : 0 gr. 0303.

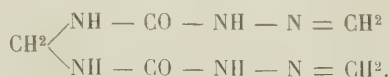
Iode consommé : 9 cm³ 58 de solution N/10

$$9,58 \times \frac{209}{4 \times 10.000} = 0,050.$$

Il ne semble donc pas que dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, la vanilline entre en combinaison avec l'hydrazine.

5° *Semicarbazone de l'aldéhyde formique*.

L'on n'a pu isoler de semicarbazone proprement dite de l'aldéhyde formique. Thiele et James Bayley ⁽¹⁾ ont signalé qu'en faisant agir sur une solution de chlorhydrate de semicarbazide, une solution formol à 4 0/0, on obtenait une masse gélatineuse, qui résulterait de la condensation de 2 molécules de semicarbazide et de 3 molécules d'aldéhyde formique



(1) *Liebigs Annalen*, t. 303-94.

Nous avons pu reproduire cette expérience. Le mélange se prend en une masse qu'il nous a été impossible de faire cristalliser dans l'alcool après dessiccation.

En soumettant à l'hydrolyse acide, en tube scellé, et en tube ouvert, en présence d'un courant de vapeur d'eau, le produit ainsi isolé, nous n'avons jamais obtenu de résultats comparables.

6° *Semicarbazone de l'aldéhyde cinnamique* (P. M. : 190).

Elle cristallise en petites paillettes blanches légèrement teintées de jaune. Ici encore toute tentative de dosage échoua. Cependant les différents essais pratiqués nous ont permis de constater que l'iode entraînait la formation d'un précipité brunâtre dans la liqueur d'hydrolyse et que le brome se comportait de la même façon.

Nous n'avons pu qu'émettre des hypothèses à ce sujet. La présence de la double liaison au voisinage du groupement aldéhyde doit-elle être incriminée ? Y aurait-il comme dans le cas des Phénylhydrazones à chaîne non saturée, fermeture de la chaîne avec formation de composés hétérocycliques dérivés du Pyrazol ? Nous n'avons pu le démontrer.

7° *Semicarbazone du Citral* (P. M. : 209).

Le citral, mélange de deux isomères (Barbier et Bouveault), donne deux semicarbazones cristallisées. Nous les avons préparées, sans en effectuer la séparation, en ajoutant à une solution acéto-acétique de chlorhydrate de semicarbazide, une solution alcoolique de citral et en facilitant la cristallisation par addition d'éther.

Nous n'avons pu retirer des dosages effectués aucun résultat pratique.

Conclusion. — La méthode de dosage de semicarbazones proposée ne peut, comme nous venons de le voir dans les différents exemples que nous avons étudiés, être considérée comme une méthode générale.

Elle dépend en effet, d'une part de la plus ou moins grande facilité d'hydrolyse de ces composés, d'autre part de réactions secondaires, qui peuvent venir troubler le processus de la réaction principale.

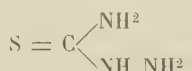
Nous avons signalé à propos des aldéhydes une cause d'erreur fort importante due précisément à une réaction secondaire. Il peut s'en présenter d'autres suivant la nature et la composition des corps examinés.

Cependant il est possible que cette méthode permette de rendre certains services dans la détermination du poids moléculaire des aldéhydes et des cétones.

Essai de dosage de la thiosemicarbazide.

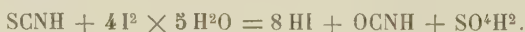
La thiosemicarbazide que nous avons préparée en suivant la technique de Freund et Schander ⁽¹⁾, peut être dosée par différentes méthodes : iodométrique, azotimétrique, gravimétrique ⁽²⁾.

1) La méthode iodométrique décrite par M. Gaffre repose sur les faits suivants : La thiosemicarbazide obtenue par isomérisation du sulfocyanure d'hydrazine, peut être considérée comme résultant de l'association d'une molécule d'hydrazine et d'une molécule d'acide sulfocyanique.



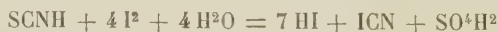
Nous avons vu dans la première partie de cet exposé que la molécule d'hydrazine consommait 4 atomes d'iode.

De plus les sulfocyanures en milieu alcalin consomment 8 atomes d'iode suivant la réaction décrite par Rupp ⁽³⁾.



Telle est l'équation de la réaction, si l'on effectue l'oxydation en présence de soude ou de carbonate de soude.

En présence de bicarbonate de soude, après un temps de contact suffisant, la réaction consomme bien également 8 atomes d'iode mais suivant une équation légèrement différente de la précédente :



et si l'on acidifie ensuite, deux atomes d'iode sont régénérés.



⁽¹⁾ *B. D. Ch. G.*, t. 29, p. 2501, 1896.

⁽²⁾ GAFFRE, *Thèse Fac. Ph.*, Paris, 1924.

⁽³⁾ *Arch. de Pharm.*, t. 243, p. 458, 1905.

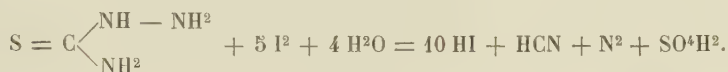
La consommation globale dans ce cas est de 6 atomes par molécule de sulfocyanure.

M. Gaffre réunissant ces données a mis au point une méthode de dosage de la thiosemicarbazide par l'iode

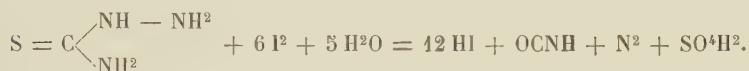
a) en présence de bicarbonate de soude ;

b) en présence de lessive de soude.

La thiosemicarbazide mise au contact d'un excès d'iode en présence de bicarbonate, est oxydée. Après acidification l'oxydation se traduit par l'équation



La thiosemicarbazide absorbe dans ces conditions 10 atomes d'iode. En milieu fortement alcalin, au contraire (lessive de soude), la consommation d'iode s'élève à 12 atomes par molécule.



2) M. Gaffre a montré d'autre part qu'il était possible de doser la thiosemicarbazide par une méthode azotimétrique en utilisant comme réactif oxydant soit l'iode, soit le brome en milieu alcalin. On obtient toujours un dégagement de 2 atomes d'azote par molécule.

3) Enfin le dosage pondéral à l'état de dioxanthylthiosemicarbazide est possible également.

Aucune de ces méthodes n'a été appliquée au dosage des thiosemicarbazones.

C'est pourquoi nous nous sommes demandé s'il ne serait pas possible de généraliser la méthode décrite dans le précédent chapitre et de l'appliquer au dosage de ces dérivés sulfurés.

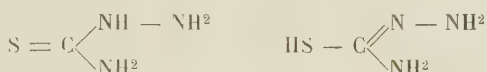
Mais nous nous sommes malheureusement heurté à un écueil que nous n'avons pu éviter.

L'hydrolyse à chaud par les acides minéraux de la thiosemicarbazide libère bien une molécule d'hydrazine. Mais le groupement sulfocyanique est décomposé à son tour, avec formation d'hydrogène sulfuré. L'iode consommé dans ces conditions, se trouve considérablement augmenté. Tout dosage est rendu impossible.

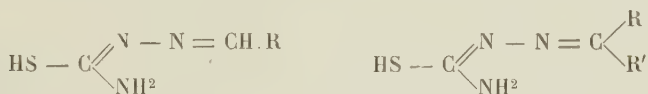
SECONDE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMBINAISONS MÉTALLIQUES DE LA THIOSEMICARBAZIDE ET DES THIOSEMICARBAZONES

La formule de la thiosemicarbazide, où l'on considérât l'atome de soufre fixé au carbone par une double liaison, remplaçant en tous points l'atome d'oxygène dans la semicarbazide, a subi depuis un certain nombre d'années quelques modifications. L'on attribue maintenant à la molécule, une forme thiolique, dans laquelle un atome d'hydrogène est fixé au soufre communiquant ainsi à l'ensemble une certaine acidité :



Cette forme thiolique se retrouve dans les combinaisons que donne la thiosemicarbazide avec les aldéhydes et les cétones.



C'est à la suite de l'étude des dérivés que fournissant ces divers composés avec les sels des métaux lourds, et de l'étude de l'oxydation de la thiosemicarbazone de la benzaldéhyde, que l'on attribua à la molécule de la thiosemicarbazide la constitution précédente.

I. En 1901 G. Young et W. Syre ⁽¹⁾ obtenaient par oxydation de la benzalthiosemicarbazone à l'aide du chlorure ferrique, un composé hétérocyclique : l'aminophénylthiodiazol.

(¹) *Chem. Soc.*, t. 79, p. 54.

carbazide ou ses dérivés, de quantités variables de nitrate d'argent. Il n'y aurait donc pas ici comme dans le cas des combinaisons signalées par Neuberg et Niemann, simple substitution d'un atome d'argent à l'hydrogène sulfhydrylé, mais il y aurait en outre jonction à l'ensemble de la molécule d'un radical acide.

Nous avons constaté également que le sulfate d'argent et divers sels cuivriques conduisaient de même à des corps bien définis et parfaitement cristallisés.

Nous adopterons pour exposer nos recherches le plan suivant :

CHAPITRE PREMIER. — *Combinaisons de la thiosemicarbazide et des thiosemibazones avec le nitrate d'argent.*

A. — Thiosemicarbazide.

B. — Thiosemicarbazone de l'acétone.

C. — Thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

CHAPITRE II. — *Combinaisons de la thiosemicarbazide et de la thiosemicarbazone de l'acétone avec le sulfate d'argent.*

CHAPITRE III. — *Combinaisons cuivriques.*

A. — Thiosemicarbazide.

B. — Thiosemicarbazone de l'acétone.

CHAPITRE PREMIER

COMBINAISONS DE LA THIOSEMICARBAZIDE ET DES THIOSEMICARBAZONES AVEC LE NITRATE D'ARGENT

A. — Thiosemicarbazide.

(1) Combinaison équimoléculaire.

Lorsque l'on ajoute à une solution aqueuse et nitrique de thiosemicarbazide quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent, il se forme un précipité blanc, qui d'abord, se redissout dans la liqueur, puis reste insoluble dès que la quantité de nitrate d'argent mise en jeu est suffisante. Si l'on continue l'addition de nitrate d'argent jusqu'à en mettre un léger excès et que l'on porte le tout au bain-marie bouillant, le précipité, amorphe d'apparence, cristallise rapidement, et se dépose en petits cristaux denses, blancs, qui, toutefois, après un temps plus ou moins long, prennent une teinte légèrement jaunâtre.

Ce dérivé recueilli par filtration, est lavé rapidement à l'alcool, puis à l'éther, et séché dans le vide sulfurique.

Ce composé présente la propriété d'être totalement insoluble, à froid, dans l'acide nitrique dilué à 5, 10 et 20 0/0. Par contre, il est un peu soluble dans l'eau. Mais cette solution exposée à la lumière ne tarde pas à brunir; de plus, par addition de quelques gouttes d'acide nitrique concentré, elle laisse déposer le dérivé qui se présente à nouveau sous un aspect cristallin. Enfin la solution aqueuse précipite par l'acide chlorhydrique, le chlorure de sodium, le sulfocyanure d'ammonium.

La constitution chimique d'une telle combinaison a été déterminée par les dosages de l'argent et de l'acide nitrique.

1° *Dosage de l'argent.* — Nous avons utilisé pour effectuer ce dosage la méthode volumétrique directe au sulfocyanure d'ammonium en solution décimale, la matière organique ayant été au préalable détruite par l'action combinée de l'acide nitrique concentré et du permanganate de potassium cristallisé.

Une prise d'essai de 0,1465 est traitée par 30 cm³ d'acide nitrique concentré, on porte à l'ébullition et l'on ajoute un petit excès de permanganate de potassium. On maintient l'ébullition quelques minutes. Le bioxyde de manganèse formé au cours de l'opération est réduit par quelques gouttes d'alcool à 90°. On reporte le tout à l'ébullition afin de chasser les vapeurs nitreuses. La solution nitrique est alors diluée avec 30 cm³ d'eau distillée puis additionnée de 2 cm³ d'une solution d'alun de fer à 10 0/0. L'argent est dosé à l'aide de la solution décimale de sulfocyanure d'ammonium.

Sulfocyanure d'ammonium : N/10 = 5 cm³ 6

soit $0,0108 \times 5,6 = 0,06048$ d'argent pour 0,1465 de dérivé, ce qui conduit à un poids moléculaire de :

$$\frac{0,1465 \times 108}{0,06048} = 261,6.$$

En supposant qu'un tel dérivé résulte de l'association d'une molécule de thiosemicarbazide et d'une molécule de nitrate d'argent, on devrait obtenir un poids moléculaire théorique de : $170 (\text{NO}_3\text{Ag}) + 91 (\text{P. M. thiosemicarbazide}) = 261$.

2° *Dosage de l'acide nitrique.* — Le dosage a été effectué par la méthode de Schloesing qui consiste à mesurer le volume de bioxyde d'azote provenant de la réduction de l'acide nitrique, et à comparer ce volume à celui fourni par une quantité connue d'acide.

On utilise pour réduire NO³H en NO, une solution chlorhydrique concentrée de chlorure ferreux, contenant environ 200 gr. de fer par litre.

Dans un ballon de 250 cm³ muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous permettant le passage, d'une part d'un tube à entonnoir fermé par un robinet, et dont la partie inférieure effilée plonge jusqu'au fond du récipient, d'autre part d'un tube à dégagement venant s'ouvrir sur une cuve à eau, on introduit 40 cm³ de solution de chlorure ferreux et 40 cm³ d'acide chlorhydrique concentré.

Le robinet de l'entonnoir est fermé, et la partie inférieure du tube rempli d'acide chlorhydrique. On porte le liquide à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de bulles d'air sur la cuve à eau.

A ce moment on coiffe le tube à dégagement d'une éprouvette graduée en centimètres cubes et dixièmes de centimètre cube, et par le tube à entonnoir on introduit tout en maintenant l'ébullition 5 cm³ d'une solution de nitrate de potassium à 1 0/0, contenant 0,0315 de NO³H.

L'acide nitrique est réduit et l'oxyde d'azote est recueilli sous la cloche graduée. On rince le tube à entonnoir une ou deux fois à l'aide d'acide chlorhydrique concentré. Lorsque le volume de bioxyde d'azote n'augmente plus, on arrête l'opération, et l'on porte l'éprouvette graduée sur une cuve à eau dont la température est voisine de 15°. Après avoir équilibré les pressions on lit le volume de bioxyde d'azote recueilli.

Dans les conditions de l'expérience les 5 cm³ de la solution de nitrate de potassium ont produit un dégagement de 12 cm³ 5 de bioxyde d'azote.

On recommence la même opération sur une solution obtenue dans les conditions suivantes et correspondant aux 4/5 de la prise d'essai du complexe étudié :

Une prise d'essai de 0 gr. 082 est mise en suspension dans 30 cm³ d'une solution de bicarbonate de potasse à 2 0/0 environ. On porte à l'ébullition que l'on maintient deux à trois minutes. Le produit se décompose, et il se dépose un précipité de sulfure d'argent. Après acidification par l'acide acétique pour détruire l'excès de bicarbonate, la solution est versée dans un vase jaugé de 50 cm³, puis diluée au moyen des eaux de lavage à 50 cm³. Après filtration 40 cm³ du filtrat sont évaporés à sec au bain-marie bouillant. Le résidu est dissout dans 5 cm³ eau : et cette solution est soumise à l'action réductrice du chlorure ferreux.

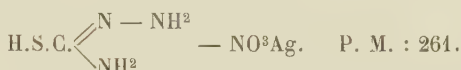
Volume de bioxyde d'azote recueilli : 6 cm³ 4 : ce qui correspond pour la prise d'essai de 0,082 à une quantité d'acide nitrique égale à :

$$\frac{0,0315 \times 6,4}{12,5} \times \frac{5}{4} = 0,019215.$$

En considérant qu'il ne peut exister qu'une molécule de NO^3H par molécule de complexe, on est conduit par le calcul suivant à un poids moléculaire de 268,8.

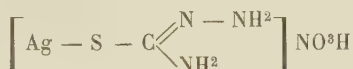
$$\text{P. M.} = \frac{0,082 \times 63}{0,019215} = 268,8.$$

Les deux déterminations précédentes nous ont amené à attribuer à la combinaison argentique de la thiosemicarbazide, obtenue en présence d'un excès de nitrate d'argent, la formule suivante :



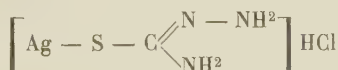
Il serait peut-être plus exact de considérer ce corps comme un sel, le nitrate de thiosemicarbazide argentique, où l'atome d'argent viendrait se substituer à l'atome d'hydrogène sulfhydrique.

En effet, la thiosemicarbazide malgré son $-\text{SH}$ possède grâce à son groupement hydrazinique une fonction basique et est susceptible de donner des sels bien définis, tels que le chlorhydrate qui sert à la purification de la thiosemicarbazide au cours de sa préparation.



L'expérience nous a montré que seule cette dernière hypothèse devait être retenue. En effet, nous avons signalé précédemment que ce dérivé métallique en solution dans l'eau distillée précipitait par addition d'une solution diluée de chlorure de sodium. On obtient d'abord un louché, puis un précipité blanchâtre, cailleboté, analogue d'aspect, au précipité de chlorure d'argent. Nous avons tout d'abord pensé que l'argent devait être ionisé en solution, et précipitait par addition d'ions chlore.

Mais en réalité l'atome d'argent est engagé dans la molécule organique, et ne réagit pas dans les conditions précédentes. Et le précipité ainsi obtenu est constitué par le chlorhydrate de thiosemicarbazide argentique moins soluble dans l'eau que le nitrate.



Nous avons pu obtenir ce chlorhydrate cristallisé sous forme de fines et longues aiguilles incolores. Il suffit pour cela de dissoudre le précipité à chaud dans l'eau, et de filtrer. Par refroidissement le chlorhydrate cristallise. Traité par l'acide nitrique concentré et chaud il se décompose et laisse un résidu blanc de chlorure d'argent.

Application de l'insolubilité du nitrate de thiosemicarbazide argentique au dosage de la thiosemicarbazide libre et combinée.

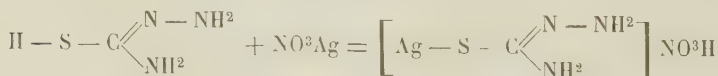
Nous avons vu en étudiant rapidement les propriétés de la combinaison équimoléculaire définie précédemment, qu'elle était insoluble dans l'acide nitrique dilué. Il nous a paru intéressant d'appliquer cette propriété au dosage de la thiosemicarbazide libre et même combinée aux corps à fonction aldéhyde ou cétone sous forme de thiosemicarbazones.

Nous allons passer en revue quelques-unes de ces applications. Nous étudierons successivement à ce point de vue la thiosemicarbazide et les thiosemicarbazones de l'acétone, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétophénone.

Nous verrons plus loin qu'une telle méthode nous servira à déterminer concurremment au dosage de l'argent, qui dans certains cas, s'est montré insuffisant, le poids moléculaire de quelques combinaisons métalliques.

Principe du dosage. — Etant donnée l'insolubilité du nitrate de thiosemicarbazide argentique dans l'acide nitrique à 10 0/0, il suffit de traiter une quantité déterminée de thiosemicarbazide pure et séchée dans le vide sulfurique, par un excès connu de solution titrée de nitrate d'argent, en milieu nitrique dilué. La combinaison équimoléculaire précipite et après un passage de quelques instants au bain-marie bouillant cristallise. Après refroidissement on dose l'excès de nitrate d'argent par une solution de sulfocyanure d'ammonium titrée, en présence d'alun de fer ammoniacal.

L'équation de la réaction est la suivante :



Si l'on utilise des solutions décimales de nitrate d'argent et de sulfocyanure d'ammonium, on est amené, d'après l'équation précédente, à considérer que 1 cm³ de solution décimale de nitrate d'argent précipite $\frac{9,1}{1.000} = 0,0091$ de thiosemicarbazide (91 étant le poids moléculaire de la thiosemicarbazide).

Supposons que nous ayons mesuré 10 cm³ de solution NO³Ag N/10, la quantité de thiosemicarbazide contenue dans la prise d'essai nous sera donnée par la formule suivante :

$$(10 - n) \times 0,0091.$$

Par la suite nous nous servirons dans la détermination du poids moléculaire des dérivés métalliques de solutions normales vingtièmes, le facteur à utiliser dans les calculs deviendra $\frac{0,0091}{2} = 0,00455$.

Technique du dosage.

1^{er} essai : Thiosemicarbazide : 0,035.

On dissout cette quantité dans 30 cm³ d'acide nitrique à 10 0/0, on ajoute 10 cm³ de solution décimale de nitrate d'argent. On porte au bain-marie bouillant pendant quelques minutes. La combinaison métallique cristallise et se rassemble au fond du récipient. On refroidit sous un courant d'eau, on ajoute 2 cm³ d'alun de fer à 10 0/0 et l'on dose l'excès de nitrate d'argent à l'aide de la solution décimale de sulfocyanure d'ammonium.

$$\begin{aligned} \text{SCNNH}^4 \text{ N/10} &= 6 \text{ cm}^3 \text{ 15} \\ (10 - 6,15) \times 0,0091 &= 0,03503 \end{aligned}$$

2^e essai : Thiosemicarbazide : 0,056.

$$\begin{aligned} \text{NO}^3\text{Ag N/10} &= 10 \text{ cm}^3, \text{ SCNNH}^4 \text{ N/10} = 3,85 \\ (10 - 3,85) \times 0,0091 &= 0,05596. \end{aligned}$$

Remarques. — Si l'on utilise des solutions normales vingtièmes de nitrate d'argent et de sulfocyanure d'ammonium, il est bon une fois le nitrate de thiosemicarbazide argentique formé, de diluer la liqueur à un volume déterminé, de filtrer et d'effectuer le titrage de l'argent en excès sur une partie aliquote du filtrat. En effet, avec des solutions titrées aussi diluées, le virage est fuyant. Ceci serait dû à une double décomposition entre le sulfocyanure ferrique et le dérivé argentique.

Détermination de la thiosemicarbazide combinée. — La méthode que nous venons de décrire peut être appliquée à la détermination de la thiosemicarbazide combinée aux aldéhydes ou aux cétones sous forme de thiosemicarbazones.

Il suffit en effet de chauffer pendant un certain temps la thiosemicarbazone considérée avec une solution d'acide nitrique à 10 0/0 en présence d'un excès connu de nitrate d'argent.

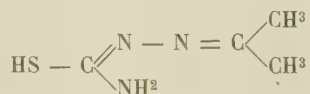
Au cours du chauffage la thiosemicarbazone est hydrolysée, l'aldéhyde ou la cétone est régénérée, et la thiosemicarbazide, ainsi libérée, fournit avec le nitrate d'argent un précipité cristallin de nitrate de thiosemicarbazide argentique.

Nous avons successivement étudié les thiosemicarbazones de l'acétone, de l'aldéhyde benzoïque et de l'acétophénone.

Nous avons rencontré au cours de ces applications quelques difficultés qui, en ce qui concerne la thiosemicarbazone de la cyclohexanone, n'ont pu être surmontées. Ce corps, se comportant tout à fait différemment, n'a pu être dosé par ce procédé.

Thiosemicarbazone de l'acétone. — La thiosemicarbazone de l'acétone se prépare très aisément par addition d'acétone à une solution aqueuse et acétique de thiosemicarbazide. La solution d'abord limpide laisse déposer peu à peu de très jolis cristaux incolores, fondant à 179-180°.

La thiosemicarbazone de l'acétone de formule :



a pour poids moléculaire : 131.

Or, par hydrolyse, 131 gr. libéreront 91 de thiosemicarbazide qui fixeront 170 gr. de nitrate d'argent. 1 cm³ de solution décimale de nitrate d'argent précipitant 0 gr. 0091 de thiosemicarbazide, correspondra à 0 gr. 0131 de thiosemicarbazone.

1^{er} essai. — Thiosemicarbazone : 0 gr. 036.

On met le produit en suspension dans 50 cm³ d'acide nitrique dilué au 1/10, on ajoute un excès connu de NO³Ag. N/10, soit 10 cm³, on obtient un précipité blanc dû à la formation d'une combinaison

argentique de la téosemicarbazone, on porte au bain-marie bouillant pendant quinze minutes. Le précipité blanc grumeleux se dissout peu à peu et fait place à un précipité cristallin de nitrate de thiosemicarbazide argentique. Après refroidissement, on titre l'excès d'argent par le sulfocyanure en solution décijnormale.

$$\begin{aligned} \text{SCNNH}^4 \text{ N/10} &= 7 \text{ cm}^3 25 \\ (10 - 7,25) \times 0,0134 &= 0,036025. \end{aligned}$$

2^e *essai*. — Thiosemicarbazone = 0,032.

$$\begin{aligned} \text{NO}^3\text{Ag. N/10} &= 10 \text{ cm}^3. \text{ SCNNH}^4 \text{ N/10} = 7 \text{ cm}^3 55 \\ (10 - 7,55) \times 0,0134 &= 0,03209. \end{aligned}$$

Thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque. — On prépare ce composé en ajoutant à une solution de thiosemicarbazide dans l'alcool dilué et acétique, une solution alcoolique d'aldéhyde benzoïque. La thiosemicarbazone cristallise rapidement. Pour la purifier il suffit de dissoudre le produit à chaud dans l'alcool et de diluer la solution obtenue avec de l'eau distillée, on obtient des cristaux blancs nacrés fondant à 159-160°.

L'hydrolyse de cette thiosemicarbazone par les acides dilués est moins aisée que l'hydrolyse de l'acétone thiosemicarbazone. Il est même préférable, pour faciliter celle-ci, de dissoudre au préalable la prise d'essai dans 10 cm³ d'alcool méthylique, d'ajouter ensuite l'acide nitrique dilué au 1/10 et enfin la solution titrée de nitrate d'argent. D'autre part la durée du chauffage doit être augmentée. Nous avons effectué différents essais, les uns au bain-marie bouillant une demi-heure, les autres à feu nu, en maintenant la température au voisinage de l'ébullition une dizaine de minutes.

1^{er} *essai*. — Thiosemicarbazone = 0 gr. 0535.

Alcool méthylique : 10 cm³.

Acide nitrique 1/10 = 50 cm³.

Nitrate d'argent N/10 = 10 cm³.

Durée de chauffage au bain-marie bouillant : une demi-heure.

$$\text{SCNNH}^4 \text{ N/10} = 7 \text{ cm}^3 05.$$

Le poids moléculaire de la thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque étant 179, 1 cm³ de la solution décijnormale de nitrate d'argent correspondra à :

$$\begin{aligned} \frac{179}{10.000} &= 0,0179 \\ (10 - 7,05) \times 0,0179 &= 0,0528. \end{aligned}$$

2^e *essai*. — Thiosemicarbazone = 0 gr. 0635.

Alcool méthylique : 10 cm³. NO³H 1/10 = 50 cm³. NO³Ag
N/10 : 10 cm³.

Température voisine de l'ébullition maintenue pendant 10 minutes.

$$\text{SC.NNH}^4 \text{ N/10} = 6 \text{ cm}^3 \text{ 45}$$

$$(10 - 6,45) \times 0,0179 = 0,06354.$$

Remarques. — Nous avons employé l'alcool méthylique pour dissoudre la thiosemicarbazone, et non l'alcool éthylique ; car ce dernier est susceptible de se laisser oxyder à chaud par l'acide nitrique, même dilué à la concentration indiquée.

Thiosemicarbazone de l'acétophénone. — La préparation de la thiosemicarbazone de l'acétophénone est identique à celle de la thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque — son point de fusion est 108.

Les conditions expérimentales d'hydrolyse décrites précédemment devront être suivies exactement. Toutefois il sera nécessaire de maintenir l'ébullition franche cinq à dix minutes, afin de permettre l'entraînement par la vapeur d'eau de l'acétophénone libérée, qui pourrait former une enveloppe de protection autour des masses cristallines n'ayant pas encore subi l'hydrolyse.

Thiosemicarbazone = 0 gr. 0505.
Alcool méthylique : 10 cm³. NO³H 1/10 : 50 cm³. NO³Ag N/10 : 10 cm³.

Ebullition franche cinq minutes.

$$\text{SCNNH}^4 \text{ N/10} = 7 \text{ cm}^3 \text{ 4.}$$

Etant donné le poids moléculaire : 193 de la thiosemicarbazone de l'acétophénone, 1 cm³ de (NO³Ag) N/10 correspondra à $\frac{193}{10.000} = 0,0193$

$$(10 - 7,4) \times 0,0193 = 0,05018.$$

Thiosemicarbazone de la cyclohexanone. — Pour préparer la thiosemicarbazone de la cyclohexanone, il suffit de mettre en contact dans un tube à essai de la thiosemicarbazide cristallisée et de la cyclohexanone en léger excès, on porte le tube au bain-marie. Le thiosemicarbazone se forme rapidement : il y a prise en masse du mélange.

Pour purifier le produit on dissout cette masse cristalline dans 10 cm³

d'alcool à 90°, et l'on verse la solution alcoolique dans 100 cm³ d'eau froide. La thiosemicarbazone précipite, on chauffe alors le tout au bain-marie jusqu'à dissolution ; par refroidissement la thiosemicarbazone cristallise.

L'hydrolyse en milieu acide en présence de nitrate d'argent, ne conduit pas comme on pourrait s'y attendre à la formation de nitrate de thiosemicarbazide argentique. En effet, par chauffage, la liqueur brunit, noircit et laisse déposer de fines particules noires, qui ne tardent pas à se réunir en flocons denses sous l'influence de l'ébullition.

Mais même à froid une solution nitrique de nitrate d'argent mise au contact de thiosemicarbazone de la cyclohexanone noircit au bout de quelques heures.

Nous avons remarqué qu'il fallait approximativement 2 atomes d'argent par molécule de thiosemicarbazone ; le précipité noir analysé était constitué par du sulfure d'argent. Nous n'avons pu expliquer la cause de cette transformation.

L'action d'un acide quelconque, sulfurique ou nitrique, sur la thiosemicarbazone de la cyclohexanone, favorise bien, en présence de nitrate d'argent, la libération par hydrolyse de la cyclohexanone ; car celle-ci, entraînée par un courant de vapeur d'eau, a pu être caractérisée d'une façon précise, d'une part par son odeur caractéristique, d'autre part par le point de fusion de sa semicarbazone (167-168°).

Nous avons pu constater également qu'une solution acide (nitrique ou sulfurique) de thiosemicarbazide, additionnée d'une goutte de cyclohexanone, donne à chaud avec le nitrate d'argent un précipité noir de sulfure d'argent, et qu'enfin ce sulfure se produit lorsque l'on effectue l'hydrolyse de la thiosemicarbazone de l'acétone en présence de cyclohexanone et de nitrate d'argent.

Il semblerait résulter des faits mentionnés ci-dessus que la présence de cyclohexanone entraînerait l'instabilité de la thiosemicarbazide. Cette décomposition de la thiosemicarbazide en présence de nitrate d'argent se produit très aisément, en milieu alcalin, et même en milieu neutre sous l'influence de la température. Nous avons vu, au contraire, que le nitrate de thiosemicarbazide argentique présentait une stabilité remarquable dans l'acide nitrique dilué. Le cyclohexanone supprimerait cette stabilité, et favoriserait la désagrégation de l'édifice moléculaire.

(2) *Seconde combinaison argentique de la thiosemicarbazide.*

On dissout 50 cgr. de thiosemicarbazide cristallisée dans 100 cm³ d'eau distillée, et on ajoute goutte à goutte 10 cm³ de solution alcoolique de nitrate d'argent à 5 0/0. On observe d'abord la formation d'un précipité qui se redissout par la suite. Abandonnée à elle-même la solution tend légèrement à jaunir. Si l'on ajoute alors 1 cm³ d'acide nitrique concentré il se forme rapidement un précipité cristallin blanc.

Si l'on acidifie, au préalable, par l'acide nitrique, la solution aqueuse de thiosemicarbazide, on obtient au fur et à mesure de l'addition de la solution de nitrate d'argent, un précipité, amorphe tout d'abord, mais qui ne tarde pas à cristalliser.

Ce dernier, recueilli par filtration, a été lavé à l'eau, l'alcool et l'éther et mis à sécher dans le vide sulfurique.

Nous avons effectué sur ce composé trois déterminations qui nous ont permis d'en fixer la constitution chimique.

a) Dosage de l'argent.

b) Dosage de l'acide nitrique.

c) Dosage de la thiosemicarbazide libre.

a) *Dosage de l'argent.*

Prise d'essai : 0 gr. 1695.

Après destruction nitropermanganique de la molécule organique, l'argent a été dosé par le sulfocyanure en solution décijnormale.

SCNNH⁺ N/10 = 5,5 ce qui correspond à $0,0108 \times 5,5 = 0 \text{ gr. } 0594$ d'argent.

Si l'on suppose qu'il n'existe qu'un atome d'argent par molécule, on est conduit à admettre comme poids moléculaire : 308,1.

$$\frac{0,1695 \times 108}{0,0594} = 308,1.$$

b) *Dosage de l'acide nitrique.*

Prise d'essai : 0,1205.

Le dosage effectué sur une solution correspondant aux $\frac{4}{5}$ de la prise d'essai, et obtenu dans les conditions précédemment décrites, nous a donné les résultats suivants :

Volume de NO recueilli : 8 cm³.

Dans les mêmes conditions 5 cm³ de solution de NO³K à 1 0/0 (soit 0,0315 NO³H) ont dégagé 12 cm³ 5 de NO.

0 gr. 1205 de combinaison contenait donc :

$$\frac{8 \times 0,0315}{12,5} \times \frac{5}{4} = 0,0252 \text{ de NO}^3\text{H}$$

ce qui nous conduit à un poids moléculaire de 300,7

$$\frac{0,1205 \times 63}{0,0252} = 300,7.$$

c) *Dosage de la thiosemicarbazide libre*, représentée par la quantité d'argent encore susceptible d'être fixé par la molécule.

Prise d'essai : 0,0515

Alcool méthylique : 40 cm³. Acide nitrique au 1/10 : 30 cm³

Nitrate d'argent N/20 : 40 cm³.

Après passage au bain-marie bouillant cinq minutes, dilution à 100 cm³ dans un vase jaugé à l'aide d'acide nitrique au 1/10, et filtration, le dosage de l'argent en excès a été effectué sur 75 cm³ du filtrat.

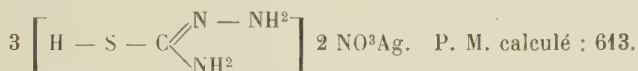
$$\text{SCNNH}^4 \text{ N/20} = 6 \text{ cm}^3 25$$

$40 - \frac{(6,25 \times 4)}{3} \times 0,00455 = 0,0075985$ de thiosemicarbazide encore susceptible de fixer de l'argent.

Sachant que le poids moléculaire de la thiosemicarbazide est 91, nous serons conduit à attribuer à cette combinaison le poids moléculaire suivant :

$$\frac{0,0515 \times 91}{0,0075985} = 616,9.$$

Ces trois déterminations nous permettent d'attribuer au complexe isolé la constitution suivante :



Il est à remarquer qu'au cours de la formation de ce composé, nous avons opéré sur des quantités quelconques de thiosemicarbazide et de nitrate d'argent. Nous avons vu au début de cette étude, que 91 gr. de thiosemicarbazide étaient précipités en milieu nitrique par 170 gr. de

nitrate d'argent, et nous avons obtenu de cette façon la combinaison équimoléculaire, que nous avons appelée nitrate de thiosemicarbazide argentique. A 0 gr. 50 de thiosemicarbazide, quantité soumise à l'expérience, il eut fallu ajouter $\frac{170 \times 0,50}{91} = 0,935$ de nitrate d'argent, pour obtenir une telle combinaison; or, nous n'avons utilisé que 10 cm³ d'une solution alcoolique de nitrate d'argent à 5 0/0, soit 0,50.

En opérant de la sorte nous avons cependant pu obtenir une combinaison cristallisée bien définie.

Nous allons voir comment, en procédant méthodiquement, et en n'utilisant que des quantités bien mesurées de l'un et de l'autre des deux réactifs, nous avons pu établir qu'il n'existait qu'une seule et même combinaison (la combinaison équimoléculaire mise à part), quelle que soit la quantité de nitrate d'argent mise en œuvre.

Nous sommes partis de prises d'essai de thiosemicarbazide cristallisée pesées exactement, et nous avons utilisé comme réactif précipitant la solution décimale de nitrate d'argent, de façon à connaître parfaitement la quantité de nitrate d'argent soumise à l'expérience.

La thiosemicarbazide ne peut pas fixer plus d'une molécule de nitrate d'argent par molécule. Dans ces conditions 1 gr. de thiosemicarbazide doit correspondre à : $\frac{1.000}{9,1} = 109 \text{ cm}^3$ 9 de solution décimale de nitrate d'argent.

Nous avons cherché à déterminer la proportion de thiosemicarbazide entraînée par précipitation, après addition de $\frac{V}{3}$, $\frac{V}{2}$, $\frac{2V}{3}$, de solution de nitrate d'argent (V représentant le volume maximum de solution nécessaire à la précipitation de la combinaison équimoléculaire).

$$\boxed{a) \frac{V}{3} .} \quad \text{Thiosemicarbazide} = 0 \text{ gr. } 1055.$$

$$V = 109,9 \times 0,1055 = 11 \text{ cm}^3 6 - \frac{V}{3} = 3,87.$$

La thiosemicarbazide a été dissoute dans 50 cm³ d'acide nitrique au 1/10. Après avoir ajouté 3 cm³ 87 de NO³Ag N/10, mesurés à la burette, nous avons porté le tout au bain-marie bouillant deux minutes.

Après refroidissement la liqueur tenant en suspension un précipité blanc cristallin a été diluée à 100 cm³ dans un vase jaugé, puis filtrée.

60 cm³ du filtrat ont été additionnés de 10 cm³ de la solution N/10

de NO^3Ag , puis maintenus au bain-marie, jusqu'à ce que le nitrate de thiosemicarbazide argentique se dépose cristallisé. L'excès d'argent a ensuite été dosé par le sulfocyanure d'ammonium en solution décimale.

$$\text{SCNNH}^4 \text{ N}/10 = 6 \text{ cm}^3 55.$$

$10 - 6,55 = 3 \text{ cm}^3 45$ ont donc été entraînés dans la précipitation. En rapportant ce résultat à la totalité du filtrat et en l'exprimant en thiosemicarbazide l'on obtient les chiffres suivants :

$$\frac{3,45 \times 100}{60} \times 0,0091 = 0 \text{ gr. } 0523.$$

Il restait donc en solution 0,0523 de thiosemicarbazide. Les $3 \text{ cm}^3 87$ de solution de nitrate d'argent, avaient donc entraîné la précipitation de : $0 \text{ gr. } 1055 - 0,0523 = 0,0532$.

Si nous analysons le premier précipité cristallin recueilli, après lavage et dessiccation dans le vide sulfurique, le dosage de l'argent nous conduira aux résultats suivants :

$$\text{Prise d'essai : } 0,0335.$$

Après destruction nitropermanganique, le titrage de l'argent a nécessité $2 \text{ cm}^3 2$ de solution $\text{N}/20$ de sulfocyanure.

$$0,0054 \times 2,2 = 0,01188 \text{ d'argent.}$$

Si l'on considère d'après les résultats antérieurs, qu'il existe 2 atomes d'argent par molécule de complexe, le dosage précédent permet de fixer le poids moléculaire à $\frac{0,0335 \times (108 \times 2)}{0,01188} = 609,12$.

$$(\text{P. M. calculé de la combinaison } 2 \text{ NO}^3\text{Ag} + 3 \text{ TSCide} = 613).$$

Reprenons maintenant la réaction qui nous a conduit à cette combinaison ; les $3 \text{ cm}^3 87$, soit $\frac{\text{V}}{3}$ ont donc précipité :

$$\frac{(3 \times 9,1) \times 3,87}{(2 \times 17)} = 0,05282 \text{ de thiosemicarbazide.}$$

Or, nous avons vu qu'il restait en solution 0 gr. 0523

$$0,0523 + 0,05282 = 0,010512.$$

Nous retrouvons presque exactement la quantité de thiosemicarbazide primitive = 0,1055.

$$\boxed{b) \frac{V}{2} .} \quad \text{Thiosemicarbazide : 0,103.}$$

$$V = 109,9 \times 0,103 = 11 \text{ cm}^3 32 - \frac{V}{2} = 5 \text{ cm}^3 66.$$

Nous avons suivi exactement la technique décrite ci-dessus, comme dans le cas précédent le dosage de la thiosemicarbazide restée en solution a été effectué sur 60 cm³ d'une dilution à 100 cm³.

$$\begin{aligned} \text{Nitrate d'argent N/10} & \quad 5 \text{ cm}^3. \\ \text{SCNNH}^+ \text{ N/10} & \quad 3 \text{ cm}^3 25. \end{aligned}$$

$$\frac{5 - 3,25 \times 10}{6} \times 0,0091 = 0 \text{ gr. } 02648 \text{ de thiosemicarbazide.}$$

Si les 5 cm³ 65 de NO³Ag N/10 ont entraîné dans la précipitation une quantité de thiosemicarbazide proportionnelle au rapport $\frac{3 \text{ TSCides}}{2 \text{ NO}^3\text{Ag}}$ cette quantité sera de :

$$\frac{(3 \times 9,1) \times 5,65}{(2 \times 17)} = 0,07712.$$

La somme de la thiosemicarbazide précipitée et de la thiosemicarbazide restée en solution est sensiblement identique à la quantité de thiosemicarbazide soumise à l'expérience.

$$0,07712 + 0,2648 = 0,01036.$$

$$\boxed{c) \frac{2 V}{3} .} \quad \text{Thiosemicarbazide : 0 gr. } 082.$$

$$V = 109,9 \times 0,082 = 9 \text{ cm}^3 1 - \frac{2 V}{3} = 6 \text{ cm}^3.$$

Si par une suite d'opérations identiques aux précédentes, on cherche à évaluer la thiosemicarbazide pouvant être restée en solution, on s'aperçoit que la totalité a été entraînée dans la précipitation.

Conclusion. — 1° Lorsque l'on traite une quantité déterminée de thiosemicarbazide par un excès de nitrate d'argent, on obtient toujours la combinaison équimoléculaire.

2° Si la quantité de nitrate d'argent est inférieure ou égale aux deux

tiers de la quantité nécessaire pour obtenir la combinaison ci-dessus, on obtient une combinaison résultant de l'association de 2 molécules de nitrate d'argent et de 3 molécules de thiosemicarbazide.

3° Si la quantité de nitrate d'argent est au contraire supérieure aux deux tiers, il se précipite un mélange des deux combinaisons précédentes.

B. — Thiosemicarbazone de l'acétone.

La thiosemicarbazone de l'acétone donne, avec le nitrate d'argent, des combinaisons parfaitement cristallisées.

Ces combinaisons se forment aisément en milieu alcoolique. Nous nous sommes servi pour les précipiter, soit d'une solution alcoolique de nitrate d'argent titrée, soit d'une solution aqueuse de nitrate d'argent décimale. Dans ce dernier cas, on obtient un rendement beaucoup plus satisfaisant, ce qui démontre la solubilité relative suivant le degré alcoolique, des précipités, dans le milieu où ils ont pris naissance.

Nous allons étudier leur mode de formation, et les déterminations quantitatives qui nous ont permis d'en fixer la composition.

Nous savons d'après les recherches de Neuberg et Niemann que les thiosemicarbazones donnent avec le nitrate d'argent des précipités amorphes, d'aspect caséux et qui résultent de la substitution à l'atome d'hydrogène sulfhydrilé d'un atome d'argent.

Dans le cas de la thiosemicarbazone de l'acétone, si l'on ajoute un excès d'argent de manière à précipiter un tel composé, on obtient bien en effet un précipité amorphe, blanc, mais qui ne tarde pas à brunir.

Si l'on part d'une quantité connue de thiosemicarbazone, et si l'on utilise une solution titrée de nitrate d'argent pour effectuer cette précipitation, le volume de la solution de nitrate d'argent nécessaire pour obtenir le composé du type de ceux décrits par Neuberg et Niemann sera déterminé par le calcul suivant :

Appelons X la quantité de thiosemicarbazone, et utilisons pour plus de facilité la solution décimale de nitrate d'argent.

1.000 cm³ de NO³Ag N/10 correspondent à 13 gr. 10 de thiosemicarbazone (P. M. = 131). Donc $V = \frac{1.000 \times X}{13,1}$.

Laissant de côté les combinaisons de Neuberg et Niemann, nous

avons cherché à savoir, si à des quantités de nitrate d'argent correspondant à des volumes de solution décijnormale, représentés par $\frac{V}{2}$, $\frac{2V}{3}$, il n'existait pas des combinaisons définies comme dans le cas de la thiosemicarbazide.

$$\boxed{1^{\circ} \frac{V}{2} .}$$

A. Précipitation en milieu alcoolique, à l'aide d'une solution alcoolique de nitrate d'argent à 16 gr. 65 de sel pour mille.

Prise d'essai : 0 gr. 105 de thiosemicarbazone.

$$\text{Volume } V \text{ défini ci-dessus : } \frac{1.000 \times 170}{16,65 \times 131} \times 0,105 = 8 \text{ cm}^3 2.$$

$$\frac{V}{2} = 4 \text{ cm}^3 1.$$

La thiosemicarbazone de l'acétone est dissoute dans 25 cm³ d'alcool à 95°. On verse goutte à goutte à l'aide d'une burette, 4 cm³ 1 de la solution alcoolique de nitrate d'argent, chaque goutte entraînant la formation d'un précipité qui se redissout immédiatement.

Vers 4 cm³, les premiers cristaux apparaissent. Ce sont de fines aiguilles blanches se déposant rapidement. Au bout de quelques minutes la cristallisation s'arrête.

On recueille ces cristaux par filtration à la trompe; on lave avec quelques centimètres cubes d'alcool, puis à l'éther, on sèche dans le vide sulfurique.

Il est à remarquer que si au lieu d'ajouter la solution de nitrate d'argent goutte à goutte, on la verse rapidement, on peut employer un volume supérieur à $\frac{2V}{3}$ sans que l'on ait vu apparaître la moindre cristallisation.

B. Précipitation en milieu alcoolique, dilué à l'aide de la solution aqueuse de nitrate d'argent décijnormale.

0 gr. 50 de thiosemicarbazone est dissout dans 25 cm³ d'alcool à 95°.

$$V = \frac{1\,000 \times 0,50}{13,1} = 38 \text{ cm}^3 2 - \frac{V}{2} = 19 \text{ cm}^3 1.$$

Chaque goutte entraîne comme dans le cas précédent la formation d'un précipité qui se redissout immédiatement. A 19 cm³ 1 on note un début de cristallisation qui se propage rapidement.

Le précipité recueilli dans les conditions habituelles, se présente sous forme de fines aiguilles blanches et légères. 50 cgr. de thiosemicarbazone ont donné 65 cgr. de produit.

Constitution. — Les déterminations suivantes : dosage de l'argent, de l'acide nitrique, de la thiosemicarbazide encore susceptible de fixer de l'argent, ont été effectuées sur le produit purifié dans l'alcool.

On le dissout dans l'alcool à 95° au bain-marie sans atteindre l'ébullition de l'alcool. Après filtration et refroidissement la solution alcoolique abandonne de magnifiques aiguilles.

a) *Dosage de l'argent.*

Prise d'essai : 0 gr. 053.

Sulfocyanure d'ammonium N/20 = 2 cm³ 45.

$$2,45 \times 0,0054 = 0,01323.$$

$$\text{Poids moléculaire : } \frac{0,053 \times 108}{0,01323} = 432,6.$$

b) *Dosage de l'acide nitrique.* — Nous avons utilisé la méthode de Schloesing dans les conditions établies précédemment.

Prise d'essai : 0 gr. 5225.

La réduction par le chlorure ferreux a été effectuée sur une solution correspondant aux 2/5 de la pesée.

NO dégagé : 12 cm³ 8.

5 cm³ de solution de nitrate de potassium à un pour cent (soit 0 gr. 0315 de NO³H) ont produit un dégagement de 12 cm³ 7.

$$\frac{0,0315 \times 12,8}{12,7} \times \frac{5}{2} = 0 \text{ gr. } 0792 \text{ d'acide nitrique.}$$

$$\text{Poids moléculaire} = \frac{0,5225 \times 63}{0,0792} = 415,6.$$

c) *Dosage de la thiosemicarbazide.* — Représentée par la quantité d'argent encore susceptible de se fixer sur la molécule après hydrolyse.

Nous avons utilisé la méthode précédemment décrite, permettant de déterminer la thiosemicarbazide libre ou combinée.

108 mgr. de combinaison (0 gr. 108) sont soumis à l'hydrolyse acide (NO³H 1/10) en présence de 10 cm³ de solution de nitrate d'argent N/20

— on chauffe jusqu'à début d'ébullition, et on maintient cette température cinq minutes. Après refroidissement on dilue la liqueur à 100 cm³ et on filtre.

Le dosage de l'argent en excès effectué sur 75 cm³ du filtrat conduit aux résultats suivants exprimés : 1° en argent ; 2° en thiosemicarbazide ayant fixé cet argent :

SCNNH⁺ N/20 : 3 cm³ 72, soit $\frac{3,72 \times 4}{3} = 4 \text{ cm}^3 96$ pour la totalité du filtrat.

1) Argent = $(10 - 4,96) \times 0,0054 = 0 \text{ gr. } 0272$

2) Thiosemicarbazide = $(10 - 4,96) \times 0,0455 = 0,022932$.

$$\text{Poids moléculaire} = \frac{91 \times 0,108}{0,022932} = 428,5.$$

D'après les résultats fournis par les trois déterminations qui précèdent, on peut considérer la combinaison cristallisée étudiée, comme résultant de l'union d'une molécule de nitrate d'argent et de deux molécules de thiosemicarbazone de l'acétone (P. M. calculé = 432).

$\left[2^{\circ} \frac{2V}{3} \right]$ 50 cgr. de thiosemicarbazone sont dissous dans 25 cm³ d'alcool à 95°.

On verse rapidement la quantité calculée de nitrate d'argent, soit $\frac{2V}{3} = 25 \text{ cm}^3 4$ de solution décimale.

On obtient une solution limpide, où les premiers cristaux n'apparaissent que lentement, au bout d'une dizaine de minutes.

Une fois amorcée la cristallisation se poursuit assez rapidement.

Après une demi-heure on recueille par filtration à la trompe ce dépôt que l'on lave à l'alcool dilué d'un égal volume d'eau puis à l'éther.

Afin de définir la constitution de cette combinaison, se présentant en petits cristaux microscopiques blancs et denses, nous y avons dosé les trois constituants principaux.

a) Dosage de l'argent.

Prise d'essai : 0,0717.

SCNNH⁺ N/20 : 3 cm³ 9, soit $3,9 \times 0,0054 = 0,02106$ d'argent.

En supposant l'existence d'un seul atome d'argent par molécule, le calcul suivant nous a donné un poids moléculaire de 367,6.

$$\frac{0,0717 \times 108}{0,02106} = 367,6.$$

b) *Dosage de l'acide nitrique.*

Pesée = 0,173.

NO fourni par une solution correspondant aux $\frac{4}{5}$ de la prise d'essai :
= 9 cm³ 3.

NO fourni par 5 cm³ de la solution de NO³K à 1 0/0 (0 gr. 0315 NO³H)
= 12 cm³ 4.

$$\frac{0,0315}{12,4} \times 9,3 \times \frac{5}{4} = 0,0295.$$

Si l'on admet l'existence d'une seule molécule d'acide nitrique par molécule de complexe, le poids moléculaire trouvé sera

$$\frac{0,173 \times 63}{0,0295} = 369,4.$$

c) *Dosage de la thiosemicarbazide encore susceptible de fixer de l'argent.*

Pesée = 0,0745

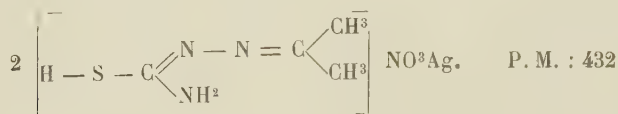
Argent fixé = 2 cm³ 06 NO³Ag N/20,

soit 0 gr. 00455 $\times$ 2,06 = 0,009373 de thiosemicarbazide.

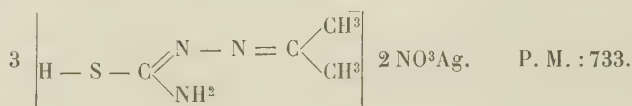
$$P. M. = \frac{0,0745 \times 91}{0,009373} = 723,3.$$

Cette dernière détermination nous conduit à un poids moléculaire sensiblement égal au double de ceux obtenus dans les deux premiers dosages. Nous sommes donc amené à considérer qu'il existe dans une molécule de complexe deux molécules de nitrate d'argent combinées à trois molécules de thiosemicarbazone de l'acétone (P. M. calculé : 733).

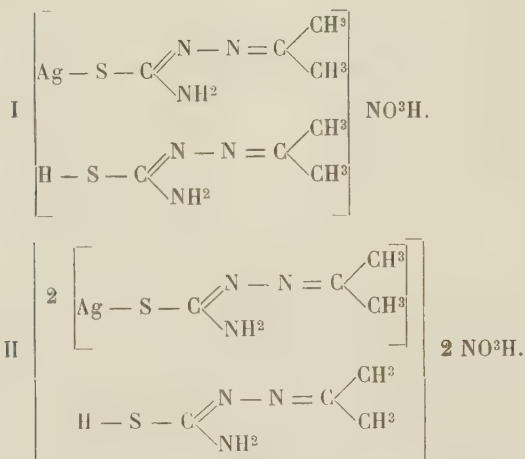
Conclusion. — Les essais précédents nous ont conduit à admettre l'existence de deux combinaisons de la thiosemicarbazone de l'acétone avec le nitrate d'argent. Ces deux combinaisons, stables et bien cristallisées contenant l'une et l'autre de l'acide nitrique dans leur molécule, doivent être considérées comme résultant de la juxtaposition l'une de deux molécules de thiosemicarbazone de l'acétone et d'une molécule de nitrate d'argent.



l'autre de 3 molécules de thiosemicarbazone de l'acétone et 2 molécules de nitrate d'argent.



Il serait peut-être plus exact d'écrire ces deux formules de la façon suivante :



C. — Thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que l'acétone thiosemicarbazone donnait, avec le nitrate d'argent en milieu hydroalcoolique, deux combinaisons bien définies. Nous nous sommes proposé, dans les expériences suivantes, de voir si la thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque était susceptible de fournir dans des conditions analogues des combinaisons de constitution parallèle à celle des corps précédemment étudiés. Certaines difficultés dans la précipitation par le nitrate d'argent nous ont amené à utiliser d'autres solvants que l'alcool éthylique, tels que l'acétone et l'alcool méthylique.

Nous avons utilisé dans tous les essais qui vont suivre la solution décimale de nitrate d'argent. Comme nous l'avons défini pour la thiosemicarbazone de l'acétone, nous avons appelé V la quantité de

nitrate d'argent, exprimée en cm^3 de la solution N/10, nécessaire pour obtenir la combinaison métallique équimoléculaire. Pour 1 gr. de thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque, ce volume V sera égal au rapport $\frac{1.000}{17,9}$ (179 = P. M. de la thiosemicarbazone).

Voyons maintenant si à des quantités de nitrate d'argent égales à $\frac{V}{2}$ et à $\frac{2}{3}V$, correspondent des corps définis.

$$1^{\circ} \frac{V}{2}.$$

Lorsque l'on verse goutte à goutte une solution de nitrate d'argent dans une solution alcoolique de thiosemicarbazone, on constate la formation d'un précipité blanc, qui par agitation repasse rapidement en solution.

Au voisinage de $\frac{V}{2}$ la redissolution est d'autant plus lente que la solution est plus concentrée. D'une façon générale nous avons opéré sur des solutions à 1 0/0 de thiosemicarbazone.

Si l'addition de nitrate d'argent est rapide, on obtient un précipité grumeleux, qui se rassemble en une masse dure, qu'il est ensuite impossible de redissoudre dans le milieu où il a pris naissance.

Si l'on opère avec précaution, une fois la quantité de nitrate d'argent introduite, soit $\frac{V}{2}$, la solution est limpide et incolore. Après quelques minutes la cristallisation s'amorce en petites mèches soyeuses et légères, et envahit peu à peu toute la masse du liquide. On peut accélérer la formation du précipité par addition d'alcool acidifié par l'acide nitrique.

Les cristaux, ainsi formés, sont recueillis une demi-heure après le début de la cristallisation. Cette remarque a son importance, nous avons pu constater en effet que le précipité assez volumineux peu de temps après sa formation, diminuait de volume peu à peu, et après 24 heures avait fait place à des cristaux à facettes brillantes et plus denses. Nous verrons plus loin à quoi est due cette transformation.

Le précipité cotonneux est lavé très modérément à l'alcool, puis mis à sécher dans le vide sulfurique.

Constitution. — Les dosages de l'argent et de la thiosemicarbazide encore susceptible après hydrolyse de fixer de l'argent, nous ont donné un poids moléculaire voisin de 525.

1° Dosage de l'argent :

Prise d'essai : 0,0695.

SCNNH⁺ N/20 = 2 cm³ 65, soit $0,0054 \times 2,65 = 0,01431$ d'argent

$$P. M = \frac{0,0695 \times 108}{0,01431} = 524,5.$$

2° Dosage de la thiosemicarbazide :

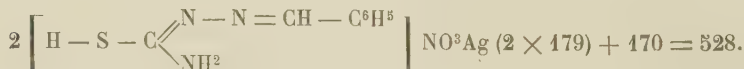
Prise d'essai : 0,0507.

40 cm³ alcool méthylique ; 30 cm³ NO³H 1/10 ; 40 cm³ NO³Ag N/20 hydrolyse à la température voisine de l'ébullition durant quelques minutes, dilution à 100 cm³ et filtration.

Le dosage a été effectué sur 75 cm³ du filtrat, soit les 3/4 de la prise d'essai.

$$\begin{aligned} \text{SCNNH}^+ \text{ N/20} &= 6 \text{ cm}^3 05 \\ 10 - \frac{(6,05 \times 4)}{3} \times 0,00455 &= 0,0087997 \text{ (soit } 0,0088) \\ \frac{0,0507 \times 94}{0,0088} &= 524,2. \end{aligned}$$

Si l'on adopte pour une telle combinaison une composition parallèle à celle de la combinaison obtenue dans les mêmes conditions avec la thiosemicarbazone de l'acétone, soit deux molécules de thiosemicarbazone pour une molécule de nitrate d'argent, on aboutit par ce calcul à un poids moléculaire de 428.



Propriétés. — Nous avons signalé dans le mode de formation la transformation que l'on pouvait remarquer au cours de la précipitation.

Si l'on recueille le précipité 24 heures après le début de la cristallisation, on obtient de magnifiques cristaux à facettes, bien différents d'aspect, macroscopique et microscopique, des mèches cotonneuses de la combinaison définie ci-dessus.

Le dosage de l'argent dans ce dérivé nous conduit à un poids moléculaire compris entre 470 et 480.

Recueillons le dépôt cristallin deux ou trois heures après le début de

sa formation et déterminons-en le poids moléculaire par le dosage de l'argent, nous trouvons des chiffres voisins de 500. Nous assistons donc à une modification de la composition du précipité, qui nous est signalée par le changement d'aspect, d'une part, et par la diminution constante du poids moléculaire jusqu'à une limite fixe voisine de 470 d'autre part.

Enfin la combinaison 2 ($SC^8N^3H^9$) — NO^3Ag définie ci-dessus, est très soluble dans l'acétone, soluble dans l'alcool à chaud, mais dans ce dernier cas la solution alcoolique abandonne très rapidement un précipité cristallin, pour lequel le dosage de l'argent a donné un poids moléculaire voisin de 470.

La solution acétonique abandonne elle-même, lentement à froid, plus rapidement à chaud, un composé analogue.

Nous pouvons donc dès maintenant affirmer que la combinaison $\frac{NO^3Ag}{2(SC^8N^3H^9)}$ est relativement peu stable, et au contact de la liqueur alcoolique ou acétonique, se transforme en un autre composé argentique par libération dans le solvant de thiosemicarbazone. C'est pourquoi nous avons signalé dans la préparation de ce corps que le lavage devait être modéré, car il entraîne une transformation partielle du produit.

PRODUIT DE TRANSFORMATION. — Ce que pouvait être ce produit de transformation, les déterminations suivantes nous l'ont appris :

a) *Dosage de l'argent.* — Au cours des essais de purification de la combinaison de poids moléculaire 528, par dissolution dans l'alcool à chaud, nous avons obtenu un produit cristallisé de poids moléculaire 470, déterminé par le dosage de l'argent dans la combinaison. Dans le calcul nous avons supposé qu'il n'existait qu'un atome d'argent par molécule.

Pesée : 0,0623.

Sulfocyanure d'ammonium N/20 = 2 cm³ 65

soit $0,0054 \times 2,65 = 0,01431$ d'argent

$$P. M. = \frac{0,0623 \times 108}{0,01431} = 470.$$

Si l'on part au contraire du dépôt cristallin recueilli dans les conditions décrites plus haut, 24 heures après le début de la cristallisation, l'on obtient un poids moléculaire de 478.

Pesée : 0,067.

$$\text{SCNNH}^4 \text{ N/20} = 2 \text{ cm}^3 8, \text{ soit } 0,0054 \times 2,8 = 0,01512$$

$$\text{P. M.} = \frac{0,067 \times 108}{0,01512} = 478,5.$$

Enfin, partant d'une solution acétonique de thiosemicarbazone (0 gr. 50 dans 20 cm³ d'acétone) additionnée de $\frac{V}{2}$, soit 14 cm³ de solution de nitrate d'argent décimormale, nous avons obtenu un corps de poids moléculaire égal à 473,5.

Pesée : 0,0805.

$$\text{SCNH}^4 \text{ N/20} = 3 \text{ cm}^3 4, \text{ soit } 0,0054 \times 3,4 = 0,01836 \text{ d'argent}$$

$$\text{P. M.} = \frac{0,0805 \times 108}{0,01836} = 473,5.$$

Donc quel que soit le mode de préparation et le milieu de formation les résultats quantitatifs sont tous comparables.

b) *Dosage de l'acide nitrique.* — Ce dosage a été effectué sur le produit obtenu par recristallisation dans l'alcool.

Prise d'essai . 0 gr. 2763.

Après décomposition du produit à chaud par une solution de bicarbonate de potasse, acidification par l'acide acétique, dilution à 50 cm³, le dosage de l'acide nitrique a été pratiqué sur 40 cm³ du filtrat correspondant aux $\frac{4}{5}$ de la prise d'essai.

NO recueilli = 11 cm³ 6.

Témoin = 12 cm³ 4 de NO provenant de 5 cm³ de la solution de NO³K à 1 0/0 (soit 0 gr. 0315 de NO³H).

$$\frac{0,0315 \times 11,6}{12,4} \times \frac{5}{4} = 0,03683$$

$$\text{P. M.} = \frac{0,2763 \times 63}{0,03683} = 472,6.$$

Ce dosage nous conduit à des résultats comparables à ceux obtenus dans le dosage de l'argent.

c) *Dosage de la thiosemicarbazide.* — Détermination de l'argent encore susceptible d'être fixé par la molécule.

Prise d'essai : 0,071.

$\text{NO}^3\text{Ag N}/20 = 10 \text{ cm}^3$.

$\text{SCNNH}^4 \text{ N}/20 = 6 \text{ cm}^3$ pour les $3/4$ du filtrat

$$10 - \left(6 \times \frac{4}{3}\right) \times 0,00455 = 0,0091 \text{ de thiosemicarbazide.}$$

$$\text{P. M.} = \frac{0,071 \times 91}{0,0091} = 710.$$

Discussion des résultats expérimentaux. — Nous avons vu que les dosages de l'argent et de l'acide nitrique, conduisaient à un poids moléculaire voisin de 470, en supposant l'existence d'un seul atome d'argent ou d'une seule molécule de NO^3H par molécule de combinaison.

Or, la dernière détermination nous dévoile un ensemble moléculaire plus important. Si l'on fait le rapport de ces deux résultats $\frac{472}{710}$ nous voyons qu'ils sont entre eux dans un rapport sensiblement égal à $\frac{2}{3}$. Multiplions le numérateur de l'un par le dénominateur de l'autre, nous obtiendrons :

Dans un cas $472 \times 3 = 1.416$.

Dans l'autre $710 \times 2 = 1.420$.

En supposant trois molécules de nitrate d'argent associées à 5 molécules de thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque, on aboutit par le calcul à un poids moléculaire égal à $(3 \times 170) + (5 \times 179) = 1.405$.

$2^{\circ} \frac{2V}{3}$ Il nous a été impossible d'obtenir de combinaison corres-

pondant à $\frac{2V}{3}$ de solution décimale de nitrate d'argent, en utilisant l'alcool éthylique comme solvant. En effet, lorsqu'après avoir ajouté $\frac{V}{2}$ de nitrate d'argent, on poursuit cette addition, il arrive un moment où le précipité qui se forme après chaque goutte versée ne se redissout plus. Il apparaît alors sous forme d'un dépôt floconneux insoluble même à chaud.

Nous avons tourné cette difficulté en partant :

- 1° d'une solution acétonique de thiosemicarbazone ;
- 2° d'une solution de thiosemicarbazone dans l'alcool méthylique à 98, 99°.

A. *Acétone*. — Dans 50 cm³ d'une solution à 1 0/0 de thiosemicarbazone on a versé un volume de solution de nitrate d'argent N/10 égal à $\frac{2V}{3}$, soit 18 cm³ 6.

La solution reste limpide, puis lentement laisse déposer quelques cristaux blancs peu abondants. Pour faciliter cette précipitation on a dilué le mélange à l'aide de 5 à 7 cm³ d'eau. La cristallisation déjà amorcée s'est propagée assez rapidement.

Le dépôt cristallin recueilli par filtration a été remis en suspension dans l'acétone, que l'on a porté à une température voisine de l'ébullition. Après refroidissement une nouvelle filtration nous a donné un produit blanc très légèrement teinté de jaune, qui après lavage à l'éther a été mis à dessécher dans le vide sulfurique.

Le dosage de l'argent effectué sur une prise d'essai de 0 gr. 0864 nous a fait utiliser 3 cm³ 95 de sulfocyanure d'ammonium N/20,

$$\text{soit } 0,0054 \times 3 \text{ cm}^3 95 = 0,02133$$

ce qui nous conduit en supposant l'existence d'un atome d'argent par molécule à un poids moléculaire de : 437,5

$$\frac{0,0864 \times 108}{0,02133} = 437,5.$$

Un nouvel essai de formation en utilisant non plus la dilution par l'eau pour faciliter la cristallisation, mais l'addition de 5 à 6 gouttes d'acide nitrique, nous a fourni un corps de poids moléculaire 444,3.

B. *Alcool méthylique*. — En partant d'une solution à 1 0/0 de thiosemicarbazone on obtient, comme dans le cas de l'alcool éthylique, un précipité insoluble, avant d'avoir atteint la quantité de nitrate d'argent correspondant à $\frac{2V}{3}$.

Par contre, si l'on abaisse la concentration primitive à 1 pour 200, la solution reste limpide, à condition que le nitrate d'argent soit ajouté

goutte à goutte. La cristallisation débute assez rapidement et est accélérée par élévation de la température.

On obtient ainsi un précipité cristallin relativement dense que l'on recueille par filtration.

Le dosage de l'argent nous a conduit à considérer le produit ainsi obtenu comme un mélange de deux combinaisons différentes.

Prise d'essai : 0 gr. 114.

SCNNH⁴ N/20 = 4 cm³ 95

0,0054 × 4,95 = 0,02673 d'argent.

$$P. M. = \frac{0,114 \times 108}{0,02673} = 460,6.$$

Utilisant la propriété qu'avait la combinaison étudiée précédemment, de poids moléculaire 1.405, de se dissoudre à chaud dans l'alcool éthylique, nous avons maintenu le mélange ci-dessus au contact de l'alcool bouillant pendant quelques instants.

Par filtration, nous avons séparé, d'une part un précipité insoluble, d'autre part une solution alcoolique, qui par refroidissement a laissé déposer un corps cristallisé, que le dosage de l'argent nous permit de considérer comme étant la combinaison : 3 NO³Ag + 5 thiosemicarbazone.

Prise d'essai : 0.0512.

SCNNH⁴ N/20 : 2 cm³ 16, soit 2 cm³ 16 × 0,0054 = 0,011664 d'argent

$$\frac{0,0512 \times 108}{0,011664} = 474. \quad \text{Théorie } \frac{1.405}{3} = 468,5.$$

L'analyse du précipité resté insoluble dans l'alcool, nous permit d'en fixer la constitution.

a) Dosage de l'argent.

Pesée : 0 gr. 065.

SCNNH⁴ N/20 = 2 cm³ 95, soit 0,0054 × 2,95 = 0,01593

$$P. M. = \frac{0,065 \times 108}{0,01593} = 440,6.$$

b) Dosage de la thiosemicarbazide.

Pesée : 0 gr. 062.

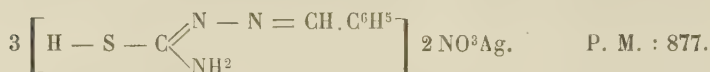
Argent fixé : 1 cm³ 45 de solution N/10,

soit en thiosemicarbazide : 1,45 × 0,00455 = 0,0065975

$$P. M. = \frac{0,062 \times 94}{0,0066} = 855.$$

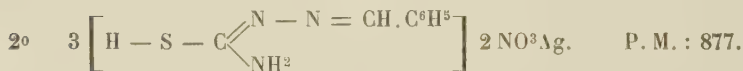
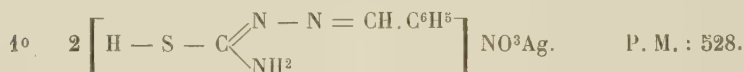
Cette deuxième détermination nous montre que cette combinaison contient vraisemblablement deux atomes d'argent par molécule.

Nous obtenons ainsi un composé représenté par la formule suivante :



CONCLUSION. — La thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque fournit avec le nitrate d'argent, trois composés d'addition :

Deux d'entre eux ont une constitution comparable à celle des composés étudiés dans le chapitre de la thiosemicarbazone de l'acétone.



Toutefois ces deux combinaisons peuvent s'unir et former un troisième composé bien cristallisé, très stable. Cette stabilité est précisément la cause de la difficulté d'obtention de la première des deux formes normales, qui au contact d'un solvant organique tel que l'alcool éthylique, l'acétone, l'alcool méthylique, ou même l'éther, se transforme peu à peu par mise en liberté de thiosemicarbazone en ce composé plus stable, qui tend à se former dans la plupart des cas.

CHAPITRE II

COMBINAISONS DE LA THIOSEMICARBAZIDE AVEC LE SULFATE D'ARGENT

Poursuivant l'étude des combinaisons argentiques de la thiosemicarbazide et de ses dérivés, nous avons pensé à remplacer le nitrate d'argent par un autre sel soluble d'argent : le sulfate. Mais ce sel est relativement peu soluble dans l'eau et l'emploi de solutions diluées peut avoir de gros inconvénients, lorsque l'on opère en milieu alcoolique.

Nous verrons plus loin les difficultés auxquelles nous nous sommes heurté, lorsque nous avons voulu préparer les combinaisons de la thiosemicarbazone de l'acétone avec le sulfate d'argent.

Nous avons utilisé au cours de ces recherches, une solution aqueuse titrée de sulfate d'argent, contenant 4 gr. 26 0/00 d'argent métallique.

A. — Thiosemicarbazide.

(1) Première combinaison : Combinaison équimoléculaire.

Lorsque l'on verse dans une solution aqueuse diluée de thiosemicarbazide, une solution de sulfate d'argent goutte à goutte, on constate qu'il se forme dès le début un léger précipité blanc, qui par agitation disparaît.

En continuant l'opération ce n'est plus une précipitation solide que l'on constate, mais une précipitation liquide. La liqueur tient en suspension de fines gouttelettes huileuses, qui adhèrent facilement aux parois du flacon. Puis un nouveau précipité blanc solide apparaît. La précipitation augmente alors nettement au fur et à mesure de l'addition de sulfate d'argent. Enfin si l'on ajoute un excès de ce dernier on obtient un précipité blanc pulvérulent, qui examiné au microscope, se

présente sous forme de petits points réfringents sans contours nettement définis. On ne pouvait attribuer d'emblée à ce produit une structure cristalline.

Si l'on recommence la précipitation en milieu alcoolique, et si après avoir ajouté un excès de sulfate d'argent, on porte le mélange à l'ébullition, après filtration à chaud, la liqueur hydroalcoolique précipite légèrement par refroidissement. Si l'on examine au microscope le dépôt formé au bout de 24 heures, on constate que ce précipité se présente sous la forme de petits cristaux, incolores, prismatiques et allongés, parfois soudés entre eux et réunis en touffes.

Le corps obtenu répond donc bien à un principe défini.

Insoluble dans l'eau et dans l'alcool à froid, il est soluble à chaud dans une très faible proportion.

L'analyse qualitative y a révélé la présence d'argent et d'acide sulfurique : traité par le carbonate de soude à l'ébullition il se décompose en abandonnant son acide sulfurique. L'argent passe à l'état de sulfure d'argent. Filtrée la liqueur précipite en milieu nitrique par le chlorure de baryum.

L'analyse quantitative basée sur le dosage de l'argent nous a permis d'en établir la constitution.

Dosage de l'argent.

Prise d'essai : 0 gr. 065.

Après destruction nitropermanganique de la partie organique de la molécule le titrage de l'argent a été effectué à l'aide d'une solution de sulfocyanure normalé vingtième = 5 cm³ 25 ont été utilisés.

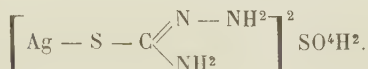
$$5,25 \times 0,0034 = 0,02835.$$

$$\text{P. M. } \frac{0,065 \times 108}{0,02835} = 247,6.$$

Si l'on admet que ce corps résulte de l'union d'une molécule de thio-semicarbazide et d'une demi-molécule de sulfate d'argent on obtient un poids moléculaire théorique de 247.

$$91 (\text{P. M. TSCide}) + 156 \left(\frac{\text{PM}}{2} - \text{SO}^4\text{Ag}^2 \right) = 247.$$

C'est pourquoi nous avons été amené à donner à ce corps la formule suivante :



(2) *Seconde combinaison.*

Nous avons signalé dans le paragraphe précédent, la formation, transitoire d'ailleurs, de gouttelettes huileuses au cours de la préparation de la combinaison définie ci-dessus.

En opérant sur 2 grammes de thiosemicarbazide, nous avons pu recueillir ce liquide épais adhérent aux parois du vase. Lavé à l'eau, à l'alcool, à l'éther et desséché ensuite dans le vide sulfurique, il durcit peu à peu et l'on obtient au bout de quelques jours, un vernis incolore et transparent.

Propriétés. — Stable à la lumière après dessiccation, il brunit au contraire légèrement au contact de l'eau, où il est soluble à froid dans la proportion de 0 gr. 15 pour 100 cm³ de solution.

De plus si on l'abandonne au contact de sa solution aqueuse saturée pendant un certain temps à l'abri de la lumière, il cristallise. Cette cristallisation qui débute au bout de cinq à six jours, se poursuit lentement. Elle n'est totale qu'après un contact de quinze à vingt jours. Sec au contraire, il conserve même après plusieurs mois son aspect vitreux.

Constitution. — La recherche de l'acide sulfurique pratiquée dans les conditions indiquées plus haut fut positive. De plus après minéralisation on peut aisément caractériser l'argent.

Dosage de l'argent.

Prise d'essai : 0 gr. 1165.

SCNNH⁴ N/20 = 7 cm³ 05

7,05 × 0,0034 = 0,03707.

P. M. = $\frac{0,1165 \times 108}{0,03707} = 339,4.$

Si l'on admet que deux molécules de thiosemicarbazide sont susceptibles de s'unir à une demi-molécule de sulfate d'argent, la théorie conduit à un poids moléculaire de 338.

$$456 \left(\frac{\text{P. M.}}{2} \text{SO}^4\text{Ag}^2 \right) + (2 \times 94) (\text{P. M.} - \text{T. S. Cide}) = 338.$$

Nous avons d'ailleurs pu vérifier l'hypothèse précédente par l'étude analytique de la formation de cette combinaison.

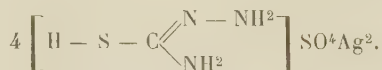
Rappelons d'abord que dans le premier chapitre nous avons appelé V, la quantité de nitrate d'argent exprimée en centimètres cubes de solution titrée, nécessaire à la précipitation de la combinaison équimoléculaire. Pour faciliter l'exposé, nous reprendrons ici cette définition, et nous appellerons V le volume de solution de sulfate d'argent nécessaire à la précipitation de la première combinaison étudiée.

En partant d'une solution légèrement sulfurique de thiosemicarbazide, contenant une quantité pesée exactement de cette dernière, nous avons obtenu, après avoir ajouté une quantité de sulfate d'argent représentée par $\frac{V}{2}$ de solution, une combinaison se présentant sous forme de petites gouttelettes huileuses.

Enfin le dosage de la thiosemicarbazide libre, par la détermination de l'argent encore susceptible de se fixer sur la molécule, est venu confirmer la constitution proposée.

Ce dosage effectué sur 10 cm³ de la solution aqueuse saturée à froid et contenant 0 gr. 015 de produit, nous a donné un poids moléculaire de 333,3.

Nous sommes donc autorisé à admettre la formule suivante :



Nous avons pu démontrer, en outre, que l'on n'obtenait pas dans le cas du sulfate d'argent, de combinaison comparable à celle décrite avec le nitrate d'argent et qui résultait de l'union de deux molécules de nitrate d'argent et de trois molécules de thiosemicarbazide. En effet, en traitant une quantité connue de thiosemicarbazide par un volume de solution titrée de sulfate d'argent, correspondant à $\frac{2V}{3}$, on précipite un mélange des deux combinaisons précédentes.

B. — Thiosemicarbazone de l'acétone.

Les essais que nous avons tentés pour obtenir des combinaisons cristallisées, définies de la thiosemicarbazone de l'acétone avec le sulfate d'argent, se sont montrés infructueux.

En ajoutant des quantités de sulfate d'argent bien déterminées, à des quantités exactement pesées de thiosemicarbazone en solution dans l'alcool, nous avons bien obtenu des précipitations cristallines; mais deux expériences consécutives répétées dans les mêmes conditions nous ont conduit à des résultats inconstants dans les déterminations.

La cause d'un tel échec doit être recherchée sans doute, dans la diminution du titre en alcool du milieu de formation, par l'addition d'un grand volume de solution aqueuse de sulfate d'argent, très fortement diluée, étant donnée la faible solubilité de ce sel dans l'eau. Il y aurait alors entraînement dans la précipitation de quantités variables de thiosemicarbazone.

Conclusion — La thiosemicarbazide donne avec le sulfate d'argent deux combinaisons définies :

dont l'une comparable à celle décrite dans le chapitre précédent sous le nom de nitrate de thiosemicarbazide argentique, peut être considérée comme le sulfate correspondant,

et l'autre, qui ne possède pas d'homologue dans la série du nitrate d'argent résulte de l'union d'une molécule de sulfate d'argent et de quatre molécules de thiosemicarbazide.

CHAPITRE III

COMBINAISONS CUIVRIQUES DE LA THIOSEMICARBAZIDE ET DES THIOSEMICARBAZONES

Nous avons signalé au début de cette étude que Neuberg et Niemann avaient isolé des combinaisons cuivriques des thiosemicarbazones, se présentant sous forme de précipités caséeux insolubles dans l'eau. Aucun de ces complexes n'avait été l'objet d'une étude particulière. C'est pourquoi, poursuivant nos recherches sur les dérivés métalliques de la thiosemicarbazide et des thiosemicarbazones, nous avons été amené à étudier les dérivés cuivriques, qui, nous le verrons, présentent, par leur variété, un réel intérêt. Nous n'avons pu, cependant, jusqu'à présent en caractériser qu'un petit nombre. Nous ne nous sommes d'ailleurs intéressé qu'aux dérivés de la thiosemicarbazide et de la thiosemicarbazone de l'acétone.

Comme les combinaisons argentiques, qui ont fait l'objet des recherches précédentes, les diverses combinaisons cuivriques, que nous avons préparées, ont été obtenues cristallisées. Et toutes fixent dans leur molécule le radical acide du sel cuivrique dont on est parti. Il y a donc un parallélisme absolu entre les dérivés cuivriques et les dérivés argentiques.

Les méthodes analytiques qui nous ont servi dans la détermination de la constitution de ces divers composés reposent sur les trois dosages suivants :

- a) Dosage du chlore.
- b) Dosage du cuivre.
- c) Dosage de la thiosemicarbazide.

a) Pour le dosage du chlore nous avons toujours utilisé la méthode volumétrique de Charpentier et Volhard.

b) Pour le dosage du cuivre la méthode volumétrique, mise au point

par M. Fleury, nous a toujours donné des résultats tout à fait satisfaisants. Basée sur la transformation intégrale des sels cuivriques en sels cuivreux sous l'influence d'un réducteur approprié et d'un insolubilisant, elle s'inspire des méthodes de Haen et Brühns. Un sel cuivrique dans les conditions d'acidité en acide sulfurique appropriées est réduit par l'acide iodhydrique à l'état d'iodure cuivreux. Afin de bloquer la réaction, et d'éviter la réoxydation de l'iodure cuivreux par l'air, on l'insolubilise au moyen de sulfocyanure d'ammonium, qui le transforme en sulfocyanure cuivreux, plus stable et moins soluble. Il ne faut pas que le milieu de la réaction soit trop acide. La réduction du sel cuivrique entraîne l'oxydation de l'acide iodhydrique avec libération d'iode. L'iode ainsi libéré est titré par l'hyposulfite de sodium en solution décimormale.

La réaction se traduit par l'équation suivante :



Une molécule de sel cuivrique libère un atome d'iode.

Chaque centimètre cube de la solution décimormale d'hyposulfite de sodium représente donc une valeur en cuivre métallique de

$$\frac{63,5}{10.000} = 0 \text{ gr. } 00635.$$

La technique que nous avons régulièrement suivie, comporte deux opérations :

1° Minéralisation du dérivé cuivrique.

Une prise d'essai exactement pesée est introduite dans un matras de Kjeldahl de 100 cm³, on ajoute 20 à 25 cm³ d'eau et 0 cm³ 5 d'acide sulfurique concentré.

On chauffe : l'eau s'évapore peu à peu. Le produit se décompose, la partie organique de la molécule est détruite, et le cuivre passe à l'état de sulfate de cuivre. — On continue à chauffer fortement de façon à éliminer la majeure partie de l'acide sulfurique. Après refroidissement le résidu blanchâtre de sulfate de cuivre anhydre est repris par 15 à 20 cm³ d'eau. C'est cette solution que l'on soumet au dosage.

2° Dosage proprement dit.

On ajoute à la solution précédente 1 à 2 cm³ de solution d'iodure de potassium à 20 0/0. La liqueur jaunit, et, en même temps, laisse déposer l'iodure cuivreux blanc. Après deux à trois minutes de contact,

on insolubilise l'iodure cuivreux par 5 cm³ de solution de sulfocyanure d'ammonium à 20 0/0. Il suffit alors de titrer l'iode libéré, par l'hypo-sulfite de sodium en présence d'empois d'amidon.

c) Nous avons utilisé pour effectuer le dosage de la thiosemicarbazide la méthode décrite dans un des précédents chapitres, basée sur la précipitation en milieu nitrique de la thiosemicarbazide, par un excès connu de nitrate d'argent, sous forme de nitrate de thiosemicarbazide argentique. L'excès d'argent est titré par le sulfocyanure soit en solution décinnormale, soit en solution vingtième normale, dans la liqueur débarrassée par filtration du précipité cristallin.

Nous avons pu appliquer directement cette méthode aux dérivés cuivriques de la thiosemicarbazide; car en milieu nitrique dilué (concentration de 10 0/0) et à chaud l'argent vient se substituer intégralement au cuivre, qui repasse en solution.

Par contre nous n'avons pu pratiquer, de la même façon, le dosage de la thiosemicarbazide libérée par hydrolyse dans les combinaisons cuivriques de la thiosemicarbazone de l'acétone. En effet, lorsque l'on traite l'un de ces dérivés par un excès de nitrate d'argent en milieu nitrique et à chaud, celui-ci se décompose et au lieu d'abandonner comme dans le cas précédent un précipité cristallin blanc de nitrate de thiosemicarbazide argentique, la liqueur brunit, puis noircit par formation de sulfure d'argent.

La présence de l'atome de cuivre entraînerait, dans ce cas, une certaine instabilité de la combinaison. Toutefois si l'on parvient par un moyen quelconque à détacher le cuivre de l'ensemble, le dosage dans les conditions indiquées est à nouveau rendu possible. Nous verrons dans la deuxième partie de cette étude, quel fut le détour utilisé.

Telles sont les méthodes générales de travail dont nous nous sommes servi au cours de nos recherches. Nous allons maintenant étudier les dérivés cuivriques eux-mêmes et leur processus de formation.

I. — Thiosemicarbazide.

Parmi les combinaisons argentiques de la thiosemicarbazide la combinaison équimoléculaire que nous avons successivement obtenue sous forme de nitrate, de chlorhydrate, de sulfate, a retenu particulièrement notre attention. Rappelons que chacun de ces sels résulte

de l'union d'un groupement acide et d'une molécule de thiosemicarbazide où l'atome d'hydrogène sulfhydrylé a été remplacé par un atome d'argent. Nous nous sommes proposé d'examiner de quelle façon le cuivre pouvait se comporter dans des conditions analogues, et nous avons essayé d'obtenir le sulfate, le chlorhydrate et le nitrate de thiosemicarbazide cuivrique.

Les essais de précipitation des dérivés cuivriques de la thiosemicarbazide ont tous été effectués en milieu aqueux à l'aide de solution à 5 0/0 des sels hydratés suivants : $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; $(\text{NO}_3)_2\text{Cu} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$; $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

D'une façon générale lorsque l'on traite une solution aqueuse de thiosemicarbazide par une solution diluée de sel cuivrique, on obtient dès le début une coloration bleue violacée, quel que soit le sel utilisé : puis suivant le sel, elle persiste ou disparaît peu à peu, par suite de la formation d'un composé insoluble.

1° Sulfate cuivrique.

Si l'on verse dans une solution aqueuse de thiosemicarbazide acidulée par l'acide sulfurique, une solution de sulfate de cuivre, goutte à goutte, on obtient d'abord une coloration bleue foncée sans précipitation. Puis très rapidement il se précipite un corps cristallin bleu cendré, en même temps que la liqueur se décolore. Puis si l'on ajoute un excès de solution cuivrique et que l'on abandonne le tout au repos un certain temps, on obtient un dépôt cristallin bleu foncé surmonté d'une liqueur d'autant plus colorée que l'excès de sulfate de cuivre ajouté est plus grand.

Ce précipité cristallin, très peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique une très légère coloration bleutée, est insoluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'acétone même à l'ébullition. Mais mis en suspension dans l'acétone diluée, il change d'aspect, et fait place à un corps blanc grisâtre. Cette transformation, qui n'est pas immédiate, demande environ 24 à 48 heures de contact.

Constitution. — Ce corps traité dans les conditions déjà décrites dans le chapitre des combinaisons sulfo-argentiques, donne après décomposition par le carbonate de soude à l'ébullition, puis acidification par l'acide nitrique les réactions de l'acide sulfurique.

a) *Dosage du cuivre.*

Prise d'essai : 0 gr. 078.

Hyposulfite de soude N/10 = 2 cm³ 3

soit : $2,3 \times 0,00635 = 0,0146$ de cuivre.

Si l'on admet l'existence d'un atome de cuivre par molécule de complexe, on est conduit à un poids moléculaire de 339,2.

$$P. M. = \frac{0,078 \times 63,5}{0,0146} = 339,2.$$

b) *Dosage de la thiosemicarbazide.*

Prise d'essai : 0,056.

Traité dans un vase jaugé de 50 cm³ par 10 cm³ de solution de NO³Ag N/20 en milieu nitrique (NO³H 1/10) au bain-marie bouillant, le produit se transforme et fait place à un précipité blanc de nitrate de thiosemicarbazide argentique. Après dilution du mélange à 50 cm³, et filtration, le dosage de l'argent en excès a été effectué sur les 4/5 du filtrat.

SCNNH⁺ N/20 = 2 cm³ 8.

$$\left(10 - \frac{2,8 \times 5}{4}\right) \times 0,00435 = 0,029575 \text{ de thiosemicarbazide.}$$

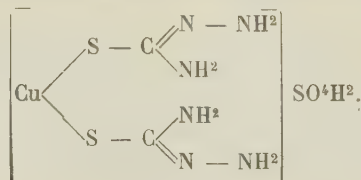
$$P. M. = \frac{0,056 \times 94}{0,029575} = 172,6.$$

Si l'on admet au contraire qu'il existe 2 molécules de thiosemicarbazide par molécule de complexe, le résultat précédent doublé, deviendra $172,6 \times 2 = 345,2$.

Ces deux déterminations nous ont autorisé à considérer le complexe étudié comme le résultat de l'association d'une molécule de sulfate de cuivre et de deux molécules de thiosemicarbazide.

$$\text{Théorie : } P. M. = (2 \times 94) + 159,5 = 341,5.$$

Or si nous comparons cette constitution à celle de la combinaison équimoléculaire argentique, en tenant compte de la valence du cuivre, nous sommes amené à représenter ce corps par la figuration suivante :



2° Nitrate cuivrique.

Nous avons pu préparer à l'aide du nitrate cuivrique et en utilisant le même processus de formation, le nitrate de thiosemicarbazide cuivrique.

On verse dans une solution de thiosemicarbazide acidulée par l'acide nitrique, une solution de nitrate de cuivre. La précipitation se produit plus lentement que dans le cas précédent. En utilisant un petit excès de nitrate cuivrique, on obtient un dépôt cristallin brun pourpre, constitué par de petits cristaux à facettes brillantes, et surmonté d'une liqueur bleue violacée.

Ces cristaux sont un peu solubles dans l'eau à laquelle ils communiquent une coloration violacée, insolubles dans l'alcool, l'éther et l'acétone.

Nous avons remarqué qu'il était également possible d'obtenir ce même corps en utilisant comme réactif cuivrique la solution de sulfate de cuivre. Il suffit dans ce cas de partir d'une solution de thiosemicarbazide dans l'acide nitrique dilué au 1/10. Cette formation peut être considérée comme une application de la loi d'action de masses.

Constitution. — La présence d'acide nitrique dans la molécule a été mise en évidence par l'emploi de la méthode de réduction, qui nous a servi à doser le groupement nitrique dans les dérivés argentiques.

a) Dosage de cuivre.

Prise d'essai : 0 gr. 112.

$S^2O^3Na^2 \text{ N/10} = 3 \text{ cm}^3$

soit $0,00635 \times 3 = 0,01905$ de cuivre.

$$P. M. = \frac{0,112 \times 63,5}{0,01905} = 372,8.$$

b) Dosage de la thiosemicarbazide:

Prise d'essai : 0 gr. 043.

$NO^3Ag \text{ N/10} = 10 \text{ cm}^3$.

Suivant la technique indiquée nous avons titré l'argent en excès sur les trois quarts du filtrat d'une dilution à 100 cm³.

$SCNNH^4 \text{ N/20} = 4 \text{ cm}^3$

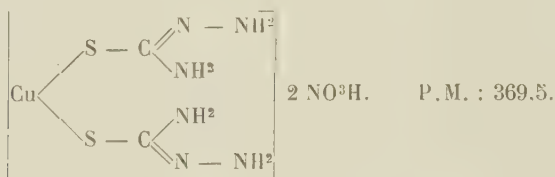
$$\left(10 - \frac{4 \times 4}{3}\right) \times 0,00435 = 0 \text{ gr. } 02125 \text{ de thiosemicarbazide.}$$

$$P. M. = \frac{0,043 \times 91}{0,02125} = 183,8.$$

On obtient ici un résultat deux fois plus faible que celui obtenu dans le dosage du cuivre. Nous sommes donc amené à considérer que pour un atome de cuivre, deux molécules de thiosemicarbazide entrent en réaction.

Ce produit aurait donc la constitution générale définie pour le sulfate, et résulterait de l'union du groupement : thiosemicarbazide cuivrique et de deux molécules acides (NO^3H).

Et suivant la nomenclature que nous avons utilisée jusqu'à présent, nous le désignerons sous la dénomination de nitrate de thiosemicarbazide cuivrique que nous représenterons par la formule suivante :



3° Chlorure cuivrique.

Le chlorure cuivrique donne dans les conditions expérimentales décrites pour le nitrate et le sulfate, un précipité cristallin, brun rougeâtre.

Il est à noter que la précipitation de ce composé est beaucoup plus lente que dans les deux cas précédents et dépend de la dilution de la solution de chlorhydrate de thiosemicarbazide initiale. En effet, il est assez soluble dans l'eau et donne à celle-ci une coloration bleue foncée.

Comme ses homologues il est insoluble dans l'alcool fort, l'éther, l'acétone. Sa solution aqueuse traitée par une ou deux gouttes d'acide sulfurique concentré se décolore assez rapidement en même temps qu'elle abandonne un précipité cristallin bleu foncé de sulfate de thiosemicarbazide cuivrique

Constitution. — Nous avons pu vérifier par les déterminations suivantes la constitution de ce dérivé que nous avons été amené à considérer comme le chlorhydrate de thiosemicarbazide cuivrique.

a) *Dosage du cuivre.*

Prise d'essai : 0 gr. 087.

$S^2O^3Na^2 \text{ N/10} = 2 \text{ cm}^3 75$

$2,75 \times 0,00635 = 0,01746$ de cuivre.

$$P. M. = \frac{0,087 \times 63,5}{0,01746} = 316.$$

b) *Dosage du chlore.*

Prise d'essai : 0 gr. 075.

$NO^3Ag \text{ N/10} = 10 \text{ cm}^3.$

Après destruction nitropermanganique de la partie organique de la molécule.

$SCNNH^4 \text{ N/10} = 5 \text{ cm}^3 25.$

$(10 - 5,25) \times 0,00355 = 0 \text{ gr. } 01686$ de chlore.

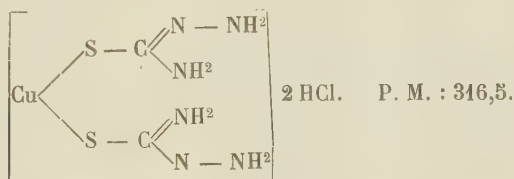
Les résultats antérieurs nous permettent de supposer qu'il existe dans la molécule deux groupements acides, soit 2 atomes de chlore.

Dans ces conditions :

$$P. M. = \frac{0,075 \times (2 \times 35,5)}{0,01686} \times 315,8.$$

c) *Dosage combiné du chlore et de la thiosemicarbazide.*

Nous pouvons déjà admettre, en tenant compte des résultats précédents, que le corps étudié répond à la formule :



Or, si l'on traite un tel composé par une solution de nitrate d'argent décimormale en milieu nitrique dilué au 1/10, on peut affirmer que la molécule ainsi établie consommera quatre atomes d'argent, on devra obtenir finalement 2 molécules de chlorure d'argent et 2 molécules de nitrate de thiosemicarbazide argentique.

En renversant les données du problème et en supposant l'utilisation

de 4 Ag par molécule de dérivé, nous avons cherché à savoir quel serait le poids moléculaire obtenu expérimentalement.

Prise d'essai : 0 gr. 067.

$\text{NO}_3\text{Ag N}/10 = 10 \text{ cm}^3$.

Suivant la technique indiquée pour le dosage de la thiosemicarbazide nous avons utilisé finalement 1 cm^3 47 de solution décimormale de sulfocyanure d'ammonium.

$$(10 - 1,47) \times 0,0108 = 0,092124$$

$$\text{P. M.} = \frac{0,067 \times (4 \times 108)}{0,092124} = 314,1.$$

L'hypothèse émise s'est trouvée vérifiée.

II. — Thiosemicarbazone de l'acétone.

Nous avons remarqué au cours de divers essais de précipitation par les sels de cuivre, que la thiosemicarbazone de l'acétone était susceptible de donner avec les sels cuivriques diverses combinaisons métalliques cristallisées, dont nous n'avons pu jusqu'à présent isoler et définir qu'un seul groupe. Ce groupe comprend divers corps résultant de l'union de groupements acides à un ensemble organométallique défini, où le cuivre est lié par ses deux valences à deux molécules de thiosemicarbazone. Ces dérivés sont donc du type défini précédemment au cours de l'étude des combinaisons de la thiosemicarbazide avec les sels cuivriques.

A. — Précipitation par le chlorure cuivrique.

Le premier corps cristallisé que nous ayons obtenu fut le chlorhydrate de l'acétone thiosemicarbazone cuivrique.

Nous avons utilisé pour le préparer une solution aqueuse à 5 0/0 de chlorure cuivrique hydraté à 2 molécules d'eau; le solvant de la thiosemicarbazone fut l'acétone.

Lorsque l'on verse dans une solution acétonique de thiosemicarbazone, du chlorure cuivrique en solution aqueuse, on obtient une coloration brune, qui peu à peu disparaît. Mais cependant la solution conserve une coloration jaune. Si pour une quantité déterminée de

thiosemicarbazone, on utilise un volume bien défini de solution cuivrique tel que l'on ait employé un atome de cuivre pour deux molécules de thiosemicarbazone, on constate, si la solution primitive est à une concentration suffisante, un début de cristallisation quelques heures après le mélange.

Partant de 0 gr. 50 de produit que nous avons dissout dans 25 cm³ d'acétone, nous avons versé 6 cm³ 5 de solution de chlorure cuivrique (quantité théorique calculée), la coloration brune signalée plus haut fait place à une coloration jaune soufre. Après cinq à six heures de contact on voit apparaître les premiers cristaux. Ce sont de gros cristaux prismatiques jaunes pâles à contours réguliers.

La cristallisation se poursuit très lentement. Le dépôt cristallin recueilli par filtration après 24 heures est lavé à l'alcool, puis à l'éther, on le sèche ensuite dans le vide sulfurique.

Il est à noter que la liqueur filtrant possède une réaction franchement acide au tournesol.

Mis au contact de l'eau le composé isolé s'y dissout dans une faible proportion à froid. Il est plus soluble à chaud. Insoluble dans l'éther il est peu soluble dans l'alcool.

Etude analytique. — Nous avons dosé successivement dans le produit ainsi isolé le cuivre et le chlore. Et, comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre, nous n'avons pu doser la thiosemicarbazide par la méthode que nous avons indiquée. En effet, mis au contact du nitrate d'argent en milieu nitrique dilué, il se décompose.

a) *Dosage du cuivre.*

Prise d'essai : 0 gr. 070.

S²O³Na² N/10 = 1 cm³ 97

0,00635 × 1,97 = 0,012509 de cuivre.

$$\text{P. M.} = \frac{0,07 \times 63,5}{0,012509} = 355.$$

b) *Dosage du chlore.*

Prise d'essai : 0 gr. 056.

NO³Ag N/20 = 10 cm³.

SCNNH⁴ N/20 = 6 cm³ 9

(10 — 6,9) × 0,004775 = 0,0055025.

$$\text{P. M.} = \frac{0,056 \times 35,5}{0,0055025} = 361,4.$$

Ces résultats nous permettaient de constater que pour un atome de cuivre il n'existait dans la molécule qu'un seul atome de chlore, soit un seul groupement chlorhydrique. Aussi avons-nous émis comme première hypothèse, que cette combinaison résultait de l'union de deux molécules de thiosemicarbazone et d'une molécule de chlorure cuivreux.

$$(2 \times 131) + 99 = 361.$$

Les raisons qui nous guidaient dans cette hypothèse étaient les suivantes :

- a) constatation de la réaction acide du milieu après précipitation ;
- b) présence d'un groupement chlorhydrique pour un atome de cuivre dans la molécule du complexe ;
- c) analogie de formule d'un tel composé avec la combinaison argentique obtenue dans des conditions analogues. Le cuivre monovalent remplacerait l'atome d'argent dans la molécule.

En réalité si le poids moléculaire théorique devait être exact, l'organisation des divers groupements de la molécule ne devait pas être celle à laquelle nous avons tout d'abord pensé. Car pour qu'il y ait eu réduction du sel cuivrique en sel cuivreux, il fallait admettre d'autre part une oxydation, que nous n'avons pu mettre en évidence.

L'étude des combinaisons suivantes nous a fourni d'ailleurs des renseignements qui nous ont permis de fixer exactement la constitution moléculaire des dérivés obtenus.

B. — Précipitation par le sulfate cuivrique.

Partant de 0 gr. 50 de thiosemicarbazone de l'acétone dissout dans 30 cm³ d'acétone, nous avons opéré en suivant exactement la technique décrite précédemment. Nous avons versé dans cette solution acétonique 9 cm³ 5 de solution aqueuse de sulfate cuivrique hydraté à 5 molécules d'eau, et contenant une quantité de cuivre telle qu'elle fût dans le rapport $\frac{1 \text{ Cu}}{2 \text{ TSC}_{\text{Ones}}}$, on obtient dès le début une coloration brunnâtre qui fait place rapidement à une coloration jaune. Déjà vers 4 cm³, apparaît un précipité cristallin jaune assez dense, en même temps que le milieu prend une réaction franchement acide à l'hélianthine.

Après un repos de quelques minutes, le précipité est recueilli par filtration, lavé à l'alcool et à l'éther. Désignons-le par la *lettre A*.

Le filtrat est mis à évaporer à la température du bain-marie bouillant. Après évaporation des deux tiers du liquide, on filtre à nouveau. La liqueur filtrant se prend par refroidissement en une masse spongieuse blanc-grisâtre. Une parcelle de cette masse examinée au microscope, apparaît comme étant uniquement constituée par un enchevêtrement de très fines aiguilles longues, réunies en touffes cotonneuses.

Ces aiguilles solubles à chaud dans l'eau, recristallisent par refroidissement. Désignons ce second corps obtenu par la *lettre B*.

Etude analytique. — L'étude analytique de ces deux composés se présentant sous un aspect si nettement différent, nous a fourni d'intéressants résultats.

Tous deux donnaient les réactions de l'acide sulfurique.

1) *Dosage du cuivre dans le composé A.*

Prise d'essai : 0 gr. 069.

Hyposulfite de soude N/10 = 4 cm³ 7

$0,00635 \times 1,7 = 0,010795$ de cuivre.

$$P. M. = \frac{0,069 \times 63,5}{0,0108} = 405.$$

2) *Dosage du cuivre dans le composé B.*

Prise d'essai : 0 gr. 0695.

Hyposulfite de soude N/10 = 4 cm³ 85.

$4,85 \times 0,00635 = 0,01174$ de cuivre.

$$P. M. = \frac{0,0695 \times 63,5}{0,01174} = 375.$$

Nous n'avons pu effectuer le dosage de la thiosemicarbazide par la méthode directe.

Or si nous adoptions l'hypothèse émise à propos du composé obtenu par précipitation par le chlorure cuivrique, et si nous admettions que nous pouvions espérer obtenir dans ces conditions un corps résultant de l'union de deux molécules de thiosemicarbazone et d'une demi-molécule de sulfate cuivreux, le poids moléculaire théorique d'un tel composé serait : 373,5.

$$(2 \times 134) + 111,5 \frac{SO^4Cu^2}{2} = 373,5.$$

Or le résultat obtenu pour le composé B serait extrêmement voisin de la théorie.

Il restait, d'une part à prouver que les composés étudiés contenaient bien de la thiosemicarbazide, et d'autre part à déterminer la composition de A.

Recherche de la thiosemicarbazide dans les composés isolés.

Pour déterminer la nature du radical organique du dérivé A, nous avons pensé tout d'abord à éliminer le cuivre, et pour cela nous avons fait passer dans 60 cm³ d'eau tenant en suspension 1 gr. de produit, et porté à la température du bain-marie bouillant, un courant d'hydrogène sulfuré. On obtient immédiatement un précipité brun noirâtre de sulfure de cuivre. Nous avons fait passer lentement H²S pendant 1 heure en maintenant constamment une température voisine de 60 à 70°. Puis après une première filtration nous avons recommencé l'opération de façon à nous assurer de l'élimination totale du cuivre.

Après une seconde filtration, le liquide obtenu a été mis à évaporer à la température du bain-marie.

Après évaporation de la moitié environ de la liqueur, celle-ci a été abandonnée à elle-même et a laissé déposer des cristaux légèrement jaunâtres, que nous avons recueillis, et dont le point de fusion a été trouvé de 177, 178°.

Nous avons pu identifier ce produit à la thiosemicarbazide, grâce aux propriétés suivantes : précipitation par les sels de cuivre et d'argent en milieu acide, formation d'acétone thiosemicarbazone.

La solution mère a été évaporée à sec, nous avons obtenu un résidu cristallin blanc, à réaction acide, et soluble dans l'eau. Cette solution aqueuse laissa déposer après addition d'acétone de gros cristaux blancs d'acétone thiosemicarbazone.

Le traitement à chaud par l'hydrogène sulfuré du composé A, a donc permis d'isoler

- 1) de la thiosemicarbazide,
- 2) du sulfate de thiosemicarbazide qui, tous deux, résultaient de la décomposition par hydrolyse, sous l'influence de l'acide sulfurique de la combinaison, et de la température, de la thiosemicarbazone de l'acétone libérée de sa combinaison métallique.

La quantité d'acide sulfurique fixé sur la molécule primitive était,

en effet, insuffisante pour faire passer la totalité de la thiosemicarbazide libérée à l'état de sulfate.

Recherches sur la constitution possible du composé A.

Parmi les principales propriétés de ce dérivé, il en est une particulièrement intéressante, c'est sa décomposition au contact de l'eau.

Mis en suspension dans l'eau il change très rapidement d'aspect, il se gonfle peu à peu, puis blanchit. On obtient après dix minutes de contact, une masse blanchâtre, soluble dans l'eau à chaud. La solution cristallise ensuite par refroidissement. Ce sont des touffes cristallines de très fines aiguilles, analogues à celles décrites pour le composé B.

Le dosage du cuivre que nous avons pratiqué sur le corps recristallisé, nous a conduit à un poids moléculaire voisin de 373.

Ces faits nous permettent de dire que le composé A se décompose au contact de l'eau et se transforme en dérivé B.

Nous avons pu suivre cette transformation au microscope. Les gros cristaux prismatiques jaunes fusent au contact de l'eau et se hérissent sur toute leur superficie de touffes de plus en plus épaisses de très fines aiguilles. Au bout d'un certain temps la transformation est intégrale et l'on obtient un amas de touffes soyeuses, gardant, vaguement, cependant, la forme du cristal primitif.

Nous avons signalé que cette transformation s'accompagnait d'une diminution du poids moléculaire. Or ce composé A a été obtenu en milieu acétonique, nous nous sommes donc demandé s'il n'aurait pas retenu au cours de sa formation de l'acétone de cristallisation. Au contact de l'eau il se décomposerait en libérant d'une part de l'acétone, d'autre part la combinaison de poids moléculaire : 373,5.

Nous avons pu vérifier très aisément la présence d'acétone en faisant barbotter à froid dans l'eau contenant le produit en transformation un courant d'air. Les vapeurs d'acétone entraînées ont été recueillies dans du réactif de Nessler, qui permet, comme l'ont signalé MM. Bougault et Gros, de caractériser de très faibles traces d'acétone.

Par un tube de sûreté, contenant également du réactif de Nessler, nous pouvions vérifier que l'air aspiré dans le dispositif ne contenait pas à l'origine de vapeurs d'acétone.

Nous avons obtenu très rapidement un précipité jaune dense, caractéristique de l'acétone.

La même réaction appliquée au dérivé préparé à partir du chlorure cuivrique s'est montrée négative.

Or si nous examinons le poids moléculaire donné par le dosage du cuivre dans le composé A, et si nous admettons l'hypothèse de l'existence d'une molécule d'acétone pour une d'acide sulfurique, nous sommes amené à considérer que le poids moléculaire véritable théorique du composé en question est 805.

$$(373,5 \times 2) + 58 \text{ (P. M. acétone)} = 805.$$

Le poids moléculaire, expérimentalement trouvé, avait été calculé pour un atome de cuivre. En doublant ce résultat nous obtenons un chiffre très voisin du précédent : $405 \times 2 = 810$.

Tout permet de conclure que le composé A ne serait que le produit de cristallisation avec une molécule d'acétone, de la combinaison que nous cherchions à préparer, et que nous avons obtenue après évaporation de l'acétone et désigné par la lettre B.

Nous avons appuyé et vérifié ce raisonnement sur l'expérience suivante : en ajoutant à une solution aqueuse, diluée et chaude de thiosemicarbazone de l'acétone, la quantité théorique de sulfate de cuivre, nous avons pu constater la précipitation par refroidissement de la combinaison métallique normale sous la forme cristalline caractéristique en touffes soyeuses.

Mais quelle place devait-on accorder à l'atome de cuivre dans la molécule ? L'étude de la précipitation en milieu ammoniacal par un sel cuivrique, est venue résoudre ce problème.

C. — Précipitation en milieu ammoniacal.

Nous avons utilisé comme réactif précipitant une solution à 5 0/0 de nitrate de cuivre hydraté.

Dans une solution hydro-acétonique de thiosemicarbazone de l'acétone (1 gr. dans 100 cm³ du mélange à parties égales d'eau et d'acétone), alcalinisée par 5 cm³ d'ammoniaque, nous avons versé lentement un volume déterminé de solution de sel cuivrique, soit 22 cm³ 5, de façon à employer un atome de cuivre pour deux molécules de thiosemicarbazone. Nous avons obtenu dès le début une coloration brun noirâtre stable. Vers 15 cm³ nous avons pu constater un début de cristallisation. Puis la précipitation augmenta peu à peu.

Après quelques minutes de repos et filtration, nous avons recueilli des petits cristaux noirs à reflets légèrement brillants que nous avons lavés à l'eau acétonique d'abord, puis à l'acétone.

Ce composé, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans l'éther, se dissout dans une certaine proportion dans chacun de ces solvants acidifié par un acide minéral quelconque. La solution obtenue, verte à l'origine, prend très rapidement une teinte jaune pâle.

Constitution. — Nous avons pu déterminer exactement la composition et la nature de cette combinaison.

1° Dosage du cuivre.

$$\begin{aligned} \text{Prise d'essai : } & 0 \text{ gr. } 0765. \\ \text{Hyposulfite N/10} & = 2 \text{ cm}^3 35 \\ 0,00635 \times 2,35 & = 0,0149225 \text{ de cuivre} \\ \text{P. M.} & = \frac{0,0765 \times 63,5}{0,0149225} = 325,5. \end{aligned}$$

2° Dosage de la thiosemicarbazide.

Comme nous l'avons signalé pour les deux composés précédemment étudiés, nous n'avons pu appliquer directement la méthode de dosage que nous avons décrite. Toutefois après élimination du cuivre le dosage put être effectué dans les conditions habituelles.

Nous avons suivi la technique suivante que nous allons exposer en détail :

a) *Élimination du cuivre.* — Dans un vase jaugé de 100 cm³, nous avons introduit 0 gr. 0655 de complexe, 75 cm³ d'eau et 1 cm³ d'acide sulfurique au 1/3. Le produit noir se décolore et passe en partie en solution en donnant une coloration verte. Après quelques minutes de chauffage au bain-marie bouillant, la teinte passe du vert au bleu, on ajoute alors goutte à goutte un petit excès de solution de sulfhydrate d'ammoniaque, de façon à percevoir nettement encore après agitation l'odeur caractéristique de l'hydrogène sulfuré. La solution précipite du sulfure de cuivre.

L'hydrogène sulfuré en excès est alors éliminé par addition d'un gramme environ d'acétate neutre de plomb cristallisé. On agite. Si

l'odeur de l'acide sulfhydrique persiste, on ajoute quelques cristaux d'acétate de sodium.

On complète ensuite à 100 cm³, on filtre.

b) *Dosage proprement dit.* — 30 cm³ du filtrat sont alors introduits dans un vase jaugé de 50 cm³, on y verse 4 à 5 cm³ d'acide nitrique pur, puis 10 cm³ de solution de nitrate d'argent N/20. On abandonne le mélange dans un bain d'eau froide, de façon à s'assurer de la précipitation totale du nitrate de thiosemicarbazide argentique, qui se dépose en fins cristaux blancs.

Après une heure de contact, on complète à 50 cm³, on filtre, on dose alors l'argent en excès dans 40 cm³ du filtrat :

$$\text{SCNNH}^4 \text{ N/20} = 6 \text{ cm}^3 05;$$

ce qui correspond pour la totalité de la prise d'essai à une consommation de 8 cm³ 13 de NO³Ag N/20 :

$$0,00455 \times 8,13 = 0,0369915 \text{ de thiosemicarbazide,}$$

le poids moléculaire calculé pour une molécule de thiosemicarbazide libérée fut trouvé de 161.

$$\text{P. M.} = \frac{0,0655 \times 91}{0,037} = 161.$$

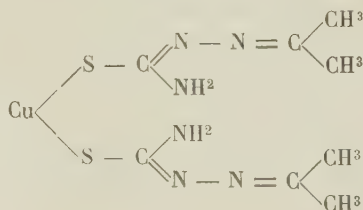
Or ce résultat est sensiblement égal à la moitié de celui obtenu dans le dosage du cuivre, nous sommes donc en droit d'admettre l'existence dans la molécule de deux groupements thiosemicarbazide, ce qui nous conduit à un poids moléculaire de 322 :

$$161 \times 2 = 322.$$

Ces deux déterminations nous permettent de considérer que le corps obtenu résulte de l'union d'un atome de cuivre à deux molécules de thiosemicarbazone de l'acétone, auxquelles il serait lié par sa double valence.

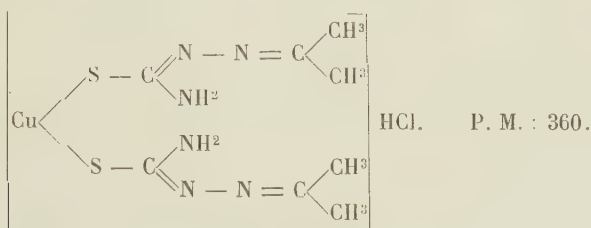
$$(\text{P. M. théorique } (2 \times (131 - 1)) + 63,5 = 323,5)$$

ensemble que nous représentons de la façon suivante :

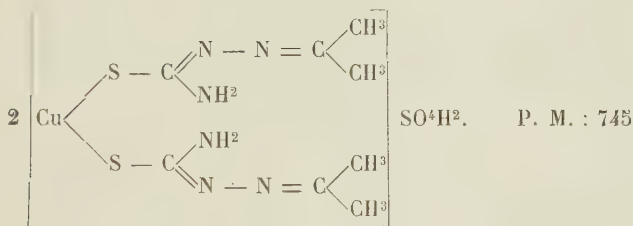


Connaissant maintenant la structure du groupement acétone thio semicarbazone cuivrique, nous pouvons en déduire très aisément celle des corps précédemment obtenus, que nous considérerons comme des sels de l'acétone thio semicarbazone cuivrique.

a) *Chlorhydrate.*



b) *Sulfate.*



ce dernier donnant avec l'acétone un produit de cristallisation de poids moléculaire = 803.

Nous avons d'ailleurs pu vérifier ces hypothèses par les expériences suivantes :

A une suspension acétonique de thio semicarbazone cuivrique on ajoute une à deux gouttes d'acide chlorhydrique au 1/10. Le corps noir cristallisé passe en solution en donnant une coloration verte. Puis peu à peu la liqueur se décolore et laisse déposer de petits cristaux du chlorhydrate correspondant, analogues à ceux obtenus dans la précipitation de la thio semicarbazone par le chlorure cuivrique.

De plus si à une suspension aqueuse de thio semicarbazone cuivrique, on ajoute un excès d'acide sulfurique dilué, et si l'on maintient la solution obtenue, au bain-marie pendant un certain temps, on constate la formation de petits cristaux bleu foncé de sulfate de thio semicarbazide cuivrique. L'hydrolyse sous l'influence de l'acide sulfurique et de

la température, a libéré deux molécules d'acétone et entraîné la précipitation du sulfate de thiosemicarbazide cuivrique.

CONCLUSION. — I. La thiosemicarbazide donne avec le sulfate, le nitrate et le chlorure cuivrique des composés cristallisés bien définis : le sulfate, le nitrate et le chlorhydrate de thiosemicarbazide cuivrique.

Ces corps se différencient nettement les uns des autres

1° par leur coloration $\left\{ \begin{array}{l} \text{bleu foncée pour le sulfate,} \\ \text{brun pourpre pour le nitrate,} \\ \text{brune pour le chlorhydrate;} \end{array} \right.$

2° par leur solubilité dans l'eau qui va en croissant du sulfate au chlorhydrate.

II. La thiosemicarbazone de l'acétone fournit plusieurs combinaisons cuivriques, parmi lesquelles nous avons pu isoler et définir :

L'acétone thiosemicarbazone cuivrique base, se présentant sous forme de petits cristaux noirs ;

et deux seuls correspondants : le chlorhydrate de coloration jaune pâle et le sulfate de coloration blanc grisâtre, et qui, en milieu acétonique, cristallise avec une molécule d'acétone.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les recherches que nous venons d'exposer nous ont conduit aux résultats suivants :

I. — *La semicarbazide et les semicarbazones* sont susceptibles d'être dosées volumétriquement par l'iode après hydrolyse par les acides minéraux. Le groupement hydrazine de la semicarbazide, libéré au cours de cette hydrolyse, est oxydé par l'iode en milieu acide (acide acétique), et consomme ainsi 4 atomes d'iode par molécule.

D'une façon générale les semicarbazones d'aldéhydes se comportent un peu différemment des semicarbazones de cétones, car les aldéhydes régénérées peuvent se combiner à l'hydrazine pour donner des aldazines. L'hydrolyse, dans ce cas, doit être effectuée en présence d'un courant de vapeur d'eau, qui entraîne l'aldéhyde au fur et à mesure de sa libération.

II. — *La thiosemicarbazide et les thiosemicarbazones* fournissent toute une série de combinaisons argentiques et cuivriques cristallisées, contenant, dans leur ensemble moléculaire, le radical acide du sel métallique ayant servi à les préparer.

A. — *La thiosemicarbazide* donne :

1° avec le nitrate d'argent :

a) une combinaison équimoléculaire, que nous avons appelée nitrate de thiosemicarbazide argentique, insoluble dans l'acide nitrique dilué. Nous avons d'ailleurs utilisé cette propriété dans le dosage de la thiosemicarbazide libre et combinée ;

b) une combinaison résultant de l'union de deux molécules de nitrate d'argent et de trois molécules de thiosemicarbazide ;

2° avec le sulfate d'argent :

a) une combinaison équimoléculaire comparable à celle obtenue dans le cas précédent, et que nous avons considérée comme le sulfate de thiosemicarbazide argentique ;

b) une combinaison où quatre molécules de thiosemicarbazide sont unies à une molécule de sulfate d'argent ;

3° avec les sels cuivriques, sulfate, nitrate et chlorure, des combinaisons où un atome de cuivre est lié par sa double valence à deux molécules de thiosemicarbazide, en se substituant aux hydrogènes sulfhydrylés. Cet ensemble conservant un caractère bibasique, fixe deux groupements acides.

On obtient de cette façon le sulfate, le nitrate et le chlorhydrate de thiosemicarbazide cuivrique.

B. — *La thiosemicarbazone de l'acétone* fournit :

1° avec le nitrate d'argent :

deux combinaisons dont l'une résulte de l'union d'une molécule de nitrate d'argent et de deux molécules de thiosemicarbazone, et l'autre, de deux molécules de nitrate d'argent et de trois molécules de thiosemicarbazone ;

2° avec les sels cuivriques, un certain nombre de complexes cristallisés, parmi lesquels nous n'avons pu identifier jusqu'à présent que trois composés :

a) l'acétone thiosemicarbazone cuivrique base, où un atome de cuivre bivalent se substitue aux hydrogènes sulfhydrylés de deux molécules de thiosemicarbazone ;

b) deux sels correspondants : le sulfate et le chlorhydrate de l'acétone thiosemicarbazone cuivrique.

C. — *La thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque* est susceptible également de s'unir avec le nitrate d'argent pour donner des combinaisons comparables par leur composition à celles obtenues dans le cas de la thiosemicarbazone de l'acétone.

Mais, en outre, ces deux combinaisons peuvent s'unir l'une à l'autre et donner ainsi naissance à un troisième composé organo-métallique, qui, parfaitement stable, tend à se former dans la plupart des cas.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	4

PREMIÈRE PARTIE

Contribution à l'étude du dosage de la semicarbazide et des semicarbazones	3
Technique du dosage	5
I. Semicarbazide	6
II. Semicarbazones de cétones	7
Préparation et purification des semicarbazones	7
III. Semicarbazones d'aldéhydes	15
Dispositif utilisé pour le dosage	16
Conclusion	19
<i>Essai de dosage de la thiosemicarbazide</i>	<i>20</i>

SECONDE PARTIE

Contribution à l'étude des combinaisons métalliques de la thiosemicarbazide et des thiosemicarbazones .	23
Plan de l'étude	25

CHAPITRE PREMIER

<i>Combinaisons de la thiosemicarbazide et des thiosemicarbazones avec le nitrate d'argent.</i>	
A. Thiosemicarbazide	26
1) Combinaison équimoléculaire	26
Application de l'insolubilité du nitrate de thiosemicarbazide argentique au dosage de la thiosemicarbazide libre et combinée.	
Principe du dosage.	30
2) Seconde combinaison argentique	36

	Pages
B. Thiosemicarbazone de l'acétone	41
1) Première combinaison.	42
2) Seconde combinaison	44
C. Thiosemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque	46
1) Première combinaison	47
2) Produit de transformation	49
3) Seconde combinaison	51

CHAPITRE II

Combinaisons de la thiosemicarbazide avec le sulfate d'argent.

A. Thiosemicarbazide	55
1) Première combinaison.	55
2) Seconde combinaison	57
B. Thiosemicarbazone de l'acétone	59

CHAPITRE III

Combinaisons cuivriques de la thiosemicarbazide et des thiosemicarbazones.

I. Thiosemicarbazide	62
1) Sulfate cuivrique	63
2) Nitrate cuivrique	65
3) Chlorure cuivrique.	66
II. Thiosemicarbazone de l'acétone	68
A. Précipitation par le chlorure cuivrique	68
B. Précipitation par le sulfate cuivrique	70
C. Précipitation en milieu ammoniacal	74
Conclusion	78
CONCLUSIONS GÉNÉRALES	79

VU : *Le Président,*
J. BOUGAULT.

VU : *Le Doyen de la Faculté,*
PAUL GUÉRIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

